

# ANNALEN DER PHYSIK

5. FOLGE · BAND 26 · HEFT 8 · AUGUST 1936

## *Die Röntgeninterferenzen an Diamant als wellenmechanisches Problem*

*Teil II: Untersuchung linearer Atomketten*

*Von P. P. Ewald und H. Hönl*

**Zusammenfassung.** Als Studie für die Anwendung auf das Diamantgitter wird die Ladungsverteilung untersucht, die sich für einen „linearen Kristall“ ergibt, der aus möglichst einfachen Grundfunktionen aufgebaut wird. Dabei wird insbesondere angenommen, daß nur Nachbaratome bzw. nur Nachbarbindungen homöopolaren Charakters zu Überdeckungen und somit zu einer „Zwischenladung“ Anlaß geben. Die Ladungsverteilung kann für Ketten beliebiger Gliederzahl streng durch die Grundfunktionen und ihre Überdeckungskonstanten ausgedrückt werden. Der Grenzübergang zur unendlichen Kette bietet keine Schwierigkeiten. Der Vergleich mit dem in Teil I angewandten Rechenverfahren ergibt, daß die dortigen Streichungen nur geringe Fehler verursacht haben.

Bei der Anwendung des bekannten London-Heitlerschen Verfahrens auf Systeme mit beliebig vielen Elektronen scheinen bei konsequenter Berücksichtigung des Paulischen Prinzips (Wellenfunktion  $\psi$  in Gestalt einer im Grenzfall unendlichen Determinante) Schwierigkeiten aufzutreten, die durch die Behandlung im hochdimensionalen Konfigurationsraum bedingt sind. Sie sind im wesentlichen kombinatorischer Art und entstehen durch die große Mannigfaltigkeit der Projektionsmöglichkeiten des hochdimensionalen auf den dreidimensionalen Raum; auch hängen sie verhältnismäßig wenig von der Größe des Bereichs ab, innerhalb dessen sich die einzelnen atomaren Eigenfunktionen überdecken. Diese Konvergenzschwierigkeiten wurden von uns in Teil I durch ein als „robust“ bezeichnetes Verfahren, nämlich durch Fortlassen aller anstoßigen Bestandteile, aus dem Wege geräumt. Wir beriefen uns damals auf ein ähnliches erfolgreiches Vorgehen von Hylleraas bei der Behandlung von LiH. Wie wir inzwischen aus den Arbeiten von Inglis<sup>1)</sup> sowie von van Vleck<sup>2)</sup> ersehen haben, tritt die gleiche Schwierigkeit in der Theorie des Ferromagnetismus auf (und ist von Heisenberg zunächst ebenfalls übergangen worden), und auch

1) D. R. Inglis, Phys. Rev. (2) **46**, S. 135. 1934.

2) J. H. van Vleck, Phys. Rev. (2) **49**, S. 232. 1936.

hier sprechen die Erfolge der Rechnungen dafür, die sich anscheinend ergebenden Schwierigkeiten als mehr formaler Natur anzusehen und als in Wahrheit nicht sehr ernst zu betrachten. Immerhin ist ihr Studium sowohl für eine quantitative Behandlung der Energie als für die genauere Berechnung der Ladungsverteilung unerlässlich. Das Energiespektrum des „linearen Kristalls“ ist von van Vleck untersucht worden. Wir beschränken uns hier auf die Behandlung der Ladungsdichte.

In der Tat ist es uns gelungen, die Ladungsverteilung in linearen Atom- bzw. Valenzketten beliebiger Gliederzahl unter vereinfachenden Annahmen streng anzugeben und von hier aus den methodisch wichtigen Grenzübergang zu unendlichen Ketten (linearer Kristall) ohne Vernachlässigungen durchzuführen. Die sich bei der Behandlung der linearen Ketten ergebenden Gesichtspunkte gestatten es, Rückschlüsse auf das räumliche Diamantproblem zu ziehen und den Nachweis zu erbringen, daß das in Teil I angewandte Rechenverfahren eine gute Annäherung liefert hat.

### A. Lineare Atomketten

#### § 1. Mathematische Formulierung des Problems

Als denkbar einfachstes Modell eines Kristalls betrachten wir eine Kette aus  $n$  gleichartigen in energetisch gleichen Zuständen befindlichen Atomen, die in gleichmäßigen Abständen angeordnet sind. Es soll ferner aus mathematischen Gründen angenommen werden, daß die Kette in sich zyklisch geschlossen ist, d. h. wir wollen das  $(n+1)$ te Atom mit dem ersten als identisch ansehen.

Wir denken uns zu jedem Atom der Kette *ein* bindendes Elektron und wollen dabei auch vom Spin zunächst absehen. Dies bedeutet, daß wir im Einklang mit der wellenmechanischen Formulierung des Paulischen Prinzips annehmen, daß die Gesamteigenfunktion der Kette  $\psi(1, \dots, n)$  in allen Elektronenkoordinaten antisymmetrisch ist. Die noch nicht normierte Eigenfunktion ist dann:

$$(1) \quad \psi(1, \dots, n) = \begin{vmatrix} \psi_1(1) \psi_1(2) \cdots \psi_1(n) \\ \psi_2(1) \psi_2(2) \cdots \psi_2(n) \\ \dots \dots \dots \\ \psi_n(1) \psi_n(2) \cdots \psi_n(n) \end{vmatrix},$$

wobei  $\psi_i(k)$  diejenige Eigenfunktion des (ungestörten) Einelektronenproblems bedeutet, bei welcher sich das  $k$ te Elektron am  $i$ ten Kern befindet. — Auch bezüglich der Überdeckung von Eigenfunktionen benachbarter Atome wollen wir bei Außerachtlassen aller Nebenumstände die Annahmen so sehr vereinfachen, als im Hinblick

auf die uns vor allem interessierende Frage der Konvergenz noch zulässig ist. Wir setzen neben der Normierungsforderung

$$(2a) \quad \int |\psi_i(k)|^2 d\tau_k = 1$$

fest:

$$(2b) \quad \int \psi_i(k) \psi_j^*(k) d\tau_k = \begin{cases} \alpha & \text{für } j = i \pm 1, \\ 0 & \text{für } j \neq i, i \pm 1, \end{cases}$$

d. h. wir führen nur eine einzige Überdeckungskonstante  $\alpha$  für unmittelbar benachbarte Atome ein, die wir überdies als reell annehmen. Über (2c) hinausgehend, wollen wir zur weiteren Vereinfachung des Folgenden sogar festsetzen, daß

$$(2c') \quad \psi_i(k) \psi_j(k) = 0 \quad \text{für } j \neq i, i \pm 1,$$

obwohl diese Forderung vernünftigerweise für wirkliche Eigenfunktionen nicht in Strenge erfüllt sein kann.

Die Dichtefunktion etwa des Elektrons 1 wird nun für eine Kette von  $n$  Atomen:

$$(3) \quad \varrho_n(1) = \frac{\int \psi(1, \dots, n) \psi^*(1, \dots, n) d\tau^{[1]}}{\int \psi(1, \dots, n) \psi^*(1, \dots, n) d\tau} = \frac{Z_n}{N_n},$$

wenn  $d\tau$  das Volumenelement im Koordinatenraum aller,  $d\tau^{[1]}$  dasjenige unter Auslassung der Koordinaten des ersten Elektrons bedeutet. Die Normierung durch das Nennerintegral  $N_n$  bewirkt dabei offensichtlich, daß

$$(4) \quad \int \varrho_n(1) d\tau_1 = 1$$

ist. Denken wir uns das Zählerintegral  $Z_n$  wirklich ausgeführt, so treten dabei Dichtefunktionen der Form  $\psi_i(1) \psi_i^*(1)$  und  $\psi_i(1) \psi_{i \pm 1}^*(1)$  auf, während andere Produktfunktionen, deren Indizes sich auf nicht unmittelbar benachbarte Atome beziehen, nach (2c') ausgeschlossen sind. Da bei einer zyklischen Kette alle Atome gleichberechtigt sind, so sind diese Dichtefunktionen unabhängig von dem Index  $i$  mit gleichen Faktoren  $A_n, B_n$  multipliziert, welche sich durch Integration über die anderen Koordinaten ergeben, so daß man erhält:

$$(5) \quad \left\{ \begin{aligned} \varrho_n(1) &= \frac{1}{N_n} \left\{ A_n \sum_{i=1}^n \psi_i(1) \psi_i^*(1) \right. \\ &\quad \left. + B_n \sum_{i=1}^n \left\{ \psi_i(1) \psi_{i+1}^*(1) + \psi_i^*(1) \psi_{i+1}(1) \right\} \right\}. \end{aligned} \right.$$

Gemäß (4) und (5) ist die Ladungsdichte  $P_n(l) = n \varrho_n(l)$  an jeder Stelle der Kette aufgebaut aus den als bekannt angenommenen  $\psi_i$  der einzelnen Kettenglieder. Die erste Summe entspricht einer ungestörten Überlagerung der einzelnen Ladungsdichten der Atome, die zweite einer zusätzlichen Wechselwirkung, durch welche die einfache Überlagerung abgeändert wird.

Nach (2a—c) und (5) führt die Normierungsbedingung (4) auf den folgenden Zusammenhang zwischen  $A_n$ ,  $B_n$  und  $N_n$ :

$$(6) \quad n(A_n + 2\alpha B_n) = N_n.$$

Wir werden von diesem Zusammenhang noch einen wesentlichen Gebrauch machen.

Wir behandeln in den folgenden §§ 2 und 3 die rein mathematische (determinantentheoretische) Aufgabe, die Zähler- und Nennerintegrale  $Z_n$  (bzw.  $A_n$  und  $B_n$ ) und  $N_n$  in (3) und (5) durch geschlossene Ausdrücke darzustellen und dann in exakter Weise zum Grenzwert  $Z_n/N_n$  für unbegrenzt wachsende Gliederzahl  $n$  überzugehen. Dieser letzte Grenzübergang bedeutet in physikalischer Hinsicht den Übergang vom  $n$  atomigen Molekül zum unendlich ausgedehnten Kristall.

## § 2. Kombinatorische Überlegungen

Wir betrachten zunächst das Nennerintegral in (3):

$$7) \quad N_n = \int \int \cdots \int \psi(1, \dots, n) \psi^*(1, \dots, n) d\tau_1 \cdots d\tau_n.$$

Für die folgenden Überlegungen ist es bequem, die Determinante (1) vollständig in die Summe der Produkte der eingriffenen Funktionen  $\psi_i(k)$  aufzulösen und zu schreiben:

$$8) \quad \psi = \sum_P \pm \psi_1(\ ) \psi_2(\ ) \cdots \psi_n(\ ).$$

Zu summieren ist über sämtliche Permutationen  $P$  der Elektronennummern 1 bis  $n$ , wobei das Vorzeichen + oder — zu wählen ist, je nachdem die Anzahl der Nichtfolgen in den angeschriebenen Elektronennummern gerade oder ungerade ist. Gehen wir zu  $\psi \psi^*$  über, so wird

$$8') \quad \left\{ \begin{array}{l} \psi \psi^* = \sum_P \sum_{P'} \left\{ \pm \psi_1(\ ) \psi_2(\ ) \cdots \psi_n(\ ) \right\} \\ \cdot \left\{ \pm \psi_1^*(\ ) \psi_2^*(\ ) \cdots \psi_n^*(\ ) \right\}, \end{array} \right.$$

wobei die Permutationen  $P$  und  $P'$  in der oberen und unteren Zeile unabhängig voneinander auszuführen sind.  $\psi \psi^*$  wird daher

eine Summe von  $(n!)^2$  Gliedern, von denen aber bei der Integration (7) die meisten (bei größerem  $n$ ) nach (2b) und (2c) wegfallen.

Zur Kennzeichnung eines einzelnen Summengliedes in (8) genügt es, die Permutationen  $P$  und  $P'$  der Variablen in (8') schematisch untereinander zu schreiben, z. B.:

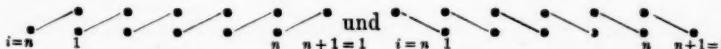
$$P: \begin{array}{ccccccccc} 3 & 7 & 8 & 1 & 4 & 6 & 10 & 9 & 2 & 5 \end{array}$$

$$P': \begin{array}{ccccccccc} 3 & 8 & 7 & 4 & 1 & 6 & 9 & 10 & 2 & 5. \end{array}$$

Nach (2c) liefert die Integration (7) über das einzelne Summenglied in (8) nur dann einen Beitrag, wenn gleiche Elektronennummern in  $P$  und  $P'$  entweder übereinander oder in Nachbarfunktionen vorkommen. Die hingeschriebenen Permutationen sind von dieser Art. Verbindet man gleiche Elektronennummern durch einen Querstrich, so entsteht aus den hingeschriebenen  $P, P'$  eine „Figur“, welche aus Kreuzen und einfachen senkrechten Strichen besteht:

$$\begin{array}{ccccccccc} 3 & 7 & 8 & 1 & 4 & 6 & 10 & 9 & 2 & 5 \\ | & & & | & & | & & | & & | \\ 3 & \cancel{8} & 7 & 4 & \cancel{1} & 6 & 9 & \cancel{10} & 2 & 5 \end{array}$$

Der Beitrag eines derartigen Summengliedes ( $P, P'$ ) ist nach (2a—c) sofort abzulesen: jedes Kreuz bedeutet einen Faktor  $\alpha^2$ , jeder einfache Verbindungsstrich liefert den Faktor 1; das Vorzeichen des integrierten Gliedes ist positiv oder negativ, je nachdem die Anzahl der Kreuze, d. h. einfachen Umstellungen, gerade (bzw. 0) oder ungerade ist, da jede Umstellung zweier folgenden Nummern die Anzahl der Nichtfolgen um eine ungerade Zahl verändert (in unserem Falle wäre der Beitrag demnach  $-\alpha^6$ ). Offensichtlich gibt es bei zyklisch geschlossenen Ketten neben den aus Kreuzen und einfachen senkrechten Strichen bestehenden Figuren nur noch zwei Sonderfälle, welche zu (7) einen Beitrag liefern können, nämlich die Figuren:



(die angeschriebenen  $i = 1, \dots, n, n + 1$  beziehen sich auf die Indizes  $i$  der eingriffigen Funktionen  $\psi_i$ ). Das Vorzeichen dieser Ausnahmenglieder ist, wie man leicht erkennt,  $(-1)^{n-1}$ , ihr Beitrag je  $(-1)^{n-1} \cdot \alpha^n$ . Sei  $c_n^{(*)}$  die Anzahl möglicher „Figuren“, welche aus  $v$  Kreuzen und  $n - 2v$  senkrechten Strichen bestehen — bei deren Abzählung man auf Geschlossenheit der Kette wohl zu achten hat! —, so können wir mit Rücksicht darauf, daß jede einzelne Figur noch

durch  $n!$  Anordnungen der Elektronennummern realisiert werden kann, demnach schreiben:

$$(9) \quad N_n = n! \left\{ \sum_v (-1)^v c_n^{(v)} \alpha^{2v} + 2(-1)^{n-1} \alpha^n \right\},$$

oder auch

$$(9') \quad N_n = n! \{ G_n(\alpha) + 2(-1)^{n-1} \alpha^n \},$$

wobei  $G_n(\alpha)$  ein Polynom in  $\alpha^2$  ist, welches mit 1 beginnt und dessen höchste Potenz  $\alpha^n$  oder  $\alpha^{n-1}$  ist, je nachdem  $n$  gerade oder ungerade ist. Kombinatorische Überlegungen ergeben leicht, daß die Potenzreihe für  $G_n(\alpha)$  beginnt:

$$(10a) \quad G_n(\alpha) = 1 - n \alpha^2 + \frac{n(n-3)}{2} \alpha^4 - \dots$$

Wir behandeln jetzt in entsprechender Weise das Zählerintegral  $Z_n$  in (3) bzw. die Integrale  $A_n$  und  $B_n$  in (5). Wir benutzen wieder unser Schema, wobei wir aber im voraus über die Besetzung eines bestimmten Eigenfunktionspaars  $\psi_i \psi_i^*$  bzw.  $\psi_i \psi_{i \pm 1}^*$  durch das Elektron 1, über dessen Koordinaten nicht integriert wird, verfügen. Die restlichen  $n-1$  Elektronen verteilen wir kombinatorisch in der oberen und unteren Zeile je auf die  $n-1$  freibleibenden Plätze.

$A_n$ : Die Eigenfunktion  $\psi_i$  und  $\psi_i^*$  werde durch Elektron 1 besetzt. Da zwischen den EF.  $\psi_{i-1}$  und  $\psi_{i+1}^*$  (bzw.  $\psi_{i-1}^*$  und  $\psi_{i+1}$ ) nach (2c) keine Überdeckung mehr stattfinden soll, so ist die Bestimmung des Faktors  $A_n$  bei  $\psi_i(1) \psi_i^*(1)$  offensichtlich dieselbe Aufgabe wie die Berechnung des Nennerintegrals  $\bar{N}_{n-1}$  für eine *offene* (also *nicht* zyklische) Kette von  $n-1$  Gliedern. Schreiben wir analog (9) — „Ausnahmeglieder“ treten bei offenen Ketten nicht auf — das Nennerintegral  $\bar{N}_n$  für eine offene Kette von  $n$ -Gliedern in der Form

$$(11) \quad \bar{N}_n = n! \bar{G}_n(\alpha),$$

so haben wir also

$$(12a) \quad A_n = \bar{N}_{n-1} = (n-1)! \bar{G}_{n-1}(\alpha).$$

$\bar{G}_n(\alpha)$  ist wie  $G_n(\alpha)$  eine mit 1 beginnende endliche Potenzreihe in  $\alpha^2$  vom Grade  $n$  oder  $n-1$ , jedoch mit anderen Zahlenkoeffizienten. Kombinatorisch ergibt sich, daß die Reihe beginnt:

$$(10b) \quad \bar{G}_n(\alpha) = 1 - (n-1) \alpha^2 + \frac{(n-2)(n-3)}{2} \alpha^4 - \dots$$

$B_n$ : Elektron 1 befindet sich bei  $\psi_i$  und  $\psi_{i+1}^*$ . Wird nun  $\psi_i^*$  und  $\psi_{i+1}$  mit gleichen Nummern besetzt (was einen Faktor  $-\alpha$  bewirkt), so entspricht die Verteilung der  $n-2$  übrigen Elektronen

auf die noch freien Plätze der Berechnung des Nennerintegrals  $\bar{N}_{n-2}$  einer offenen Kette von  $n - 2$  Gliedern. Es gibt hier ferner noch Ausnahmeglieder, nämlich die Fälle, bei denen jeweils  $\psi_j$  und  $\psi_{j+1}^*$  durch gleiche Nummern besetzt sind. Wir finden somit

$$(12\text{b}) \quad B_n = (n-1)! \{- \alpha \bar{G}_{n-2}(\alpha) + (-1)^{n-1} \alpha^n - 1\}.$$

### § 3. Rekursionsformeln; Tschebyscheffsche Polynome; Grenzwerte für $n \rightarrow \infty$

Wir erhalten eine *Funktionalgleichung*, welche die Funktionen  $G_n$  und  $\bar{G}_n$  verknüpft, wenn wir die in (9'), (12a) und (12b) gefundenen Ausdrücke für  $N_n$ ,  $A_n$  und  $B_n$  in die Normierungsbedingung (6) einsetzen; sie lautet:

$$(13) \quad G_n(\alpha) - \bar{G}_{n-1}(\alpha) + 2\alpha^2 \bar{G}_{n-2}(\alpha) = 0.$$

Wir zeigen andererseits im Anhang durch eine einfache Entwicklung der Determinanten, daß zwischen drei aufeinanderfolgenden Funktionen  $G$  bzw.  $\bar{G}$  Funktionalgleichungen der folgenden Art bestehen:

$$(14\text{a}) \quad G_n(\alpha) - G_{n-1}(\alpha) + \alpha^2 G_{n-2}(\alpha) = 0,$$

$$(14\text{b}) \quad \bar{G}_n(\alpha) - \bar{G}_{n-1}(\alpha) + \alpha^2 \bar{G}_{n-2}(\alpha) = 0.$$

Es sei bemerkt, daß es genügt, nur (14b) direkt zu verifizieren (14a) folgt dann, wie eine einfache Substitution zeigt, vermöge GL (13).

Es ist naheliegend, sich nach Funktionen der mathematischen Physik umzusehen, welche gleiche oder ähnliche Funktionalgleichungen befriedigen wie die  $G_n$  und  $\bar{G}_n$ . Tatsächlich besteht zwischen diesen Funktionen und den *Tschebyscheffschen bzw. verwandten Polynomen* ein direkter Zusammenhang. — Die Tschebyscheff-Polynome  $T_n(x)$  sind als Polynome  $n$ ten Grades, deren höchster Koeffizient 1 ist, definiert<sup>1)</sup>

$$(15\text{a}) \quad T_n(x) = \frac{1}{2^{n-1}} \cos(n \arccos x) \quad (n \geq 1)$$

und je drei aufeinanderfolgende Polynome sind durch die Beziehung<sup>1)</sup>

$$(16\text{a}) \quad T_n(x) - x T_{n-1}(x) + \frac{1}{4} T_{n-2}(x) = 0$$

miteinander verknüpft. Daneben sind verwandte Polynome  $Q_n(x)$  vom  $n$ ten Grade bekannt<sup>2)</sup>, welche durch

$$(15\text{b}) \quad Q_n(x) = \frac{1}{2^n} \cdot \frac{\sin[(n+1)\arccos x]}{\sqrt{1-x^2}}$$

1) Courant-Hilbert, Meth. d. mathem. Physik, 1. Aufl., S. 73 u. 74, GL (48) und (51).

2) Courant-Hilbert, a. a. O., S. 73.

definiert sind — höchster Koeffizient wieder 1 — und die derselben Funktionalbeziehung wie die  $T_n(x)$  genügen<sup>1)</sup>:

$$(16\text{b}) \quad Q_n(x) - x Q_{n-1}(x) + \frac{1}{4} Q_{n-2}(x) = 0.$$

Sowohl  $T_n(x)$  wie  $Q_n(x)$  enthalten nur gerade oder ungerade Potenzen von  $x$ .

*Wir behaupten nun:*

$$(17) \quad G_n(\alpha) = (2\alpha)^n T_n\left(\frac{1}{2\alpha}\right), \quad \bar{G}_n(\alpha) = (2\alpha)^n Q_n\left(\frac{1}{2\alpha}\right).$$

In der Tat folgt aus (16a) und (16b) unmittelbar, daß die Beziehungen (14a) und (14b) erfüllt sind. Ferner sind  $G_n(\alpha)$  und  $\bar{G}_n(\alpha)$  gemäß (17) Potenzreihen in  $\alpha^2$ , deren niedrigstes Glied 1 ist. Da nach (14a) bzw. (14b) durch zwei aufeinanderfolgende Funktionen alle folgenden eindeutig festgelegt sind, so genügt der Nachweis, der an Hand von (10a) und (10b) leicht erbracht werden kann, daß (17) für die niedrigsten Werte  $n = 1$  und  $n = 2$  die richtigen Funktionen darstellt, um — mittels einer Art „Randbedingung“ — die Übereinstimmung von (17) mit (10a) bzw. (10b) allgemein darzutun. Damit ist unsere Behauptung bewiesen.

Die Gleichungen (17) können nach (15a) und (15b) ausführlicher geschrieben werden:

$$(17\text{a}) \quad G_n(\alpha) = \frac{1}{2^n} \{(1 + \sqrt{1 - 4\alpha^2})^n + (1 - \sqrt{1 - 4\alpha^2})^n\}$$

$$(17\text{b}) \quad \begin{cases} \bar{G}_n(\alpha) = \frac{1}{2^{n+1}\sqrt{1-4\alpha^2}} \{(1 + \sqrt{1 - 4\alpha^2})^{n+1} \\ \quad - (1 - \sqrt{1 - 4\alpha^2})^{n+1}\}; \end{cases}$$

wir geben noch die niedrigsten Funktionen explizite an:

$$G_1 = 1$$

$$\bar{G}_1 = 1$$

$$G_2 = 1 - 2\alpha^2$$

$$\bar{G}_2 = 1 - \alpha^2$$

$$G_3 = 1 - 3\alpha^2$$

$$\bar{G}_3 = 1 - 2\alpha^2$$

$$G_4 = 1 - 4\alpha^2 + 2\alpha^4$$

$$\bar{G}_4 = 1 - 3\alpha^2 + \alpha^4$$

$$G_5 = 1 - 5\alpha^2 + 5\alpha^4$$

$$\bar{G}_5 = 1 - 4\alpha^2 + 3\alpha^4$$

$$G_6 = 1 - 6\alpha^2 + 9\alpha^4 - 2\alpha^6$$

$$\bar{G}_6 = 1 - 5\alpha^2 + 6\alpha^4 - \alpha^6$$

Durch Eintragen von (17a) und (17b) in (9), (12a) und (12b) erhalten wir für die Integrale  $N_n$ ,  $A_n$  und  $B_n$  und damit auch für die Ladungsverteilung (5) geschlossene Ausdrücke.

Es ist nunmehr leicht, zum Grenzwert der Ladungsdichte für unendlich viele Kettenglieder bzw. Elektronen überzugehen. Es ist

1) Vgl. mathem. Anhang 2.

physikalisch einleuchtend, daß in diesem Grenzfall der Unterschied zwischen geschlossener und offener Kette bedeutungslos wird. Schreiben wir die Ladungsdichte, welche durch die Wechselwirkung aller Elektronen in der Kette erzeugt wird, in der Form

$$(18) \quad P = a \sum_{i=1}^{\infty} \psi_i \psi_i^* + b \sum_{i=1}^{\infty} \{ \psi_i \psi_{i+1}^* + \psi_i^* \psi_{i+1} \},$$

so ist

$$(19) \quad a = \lim_{n \rightarrow \infty} n \frac{A_n}{N_n}, \quad b = \lim_{n \rightarrow \infty} n \frac{B_n}{N_n}$$

Ist  $\alpha < \frac{1}{2}$ , also die Wurzel in (17a) und (17b) reell und positiv, so wird mit unbegrenzt wachsendem  $n$

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \left( \frac{1 - \sqrt{1 - 4\alpha^2}}{1 + \sqrt{1 - 4\alpha^2}} \right)^n = 0;$$

hieraus ergeben sich leicht die Grenzwerte  $a$  und  $b$  in (19), wenn man noch beachtet, daß im Limes für  $\alpha < \frac{1}{2}$  auch die Ausnahmglieder in  $N_n$  und  $B_n$  (proportional  $\alpha^n$  bzw.  $\alpha^{n-1}$ ) keine Rolle mehr spielen. Man findet

$$(20) \quad a = \frac{1}{\sqrt{1 - 4\alpha^2}}, \quad b = \frac{-2\alpha}{\sqrt{1 - 4\alpha^2}(1 + \sqrt{1 - 4\alpha^2})}.$$

Wie man sich überzeugt, ist die aus (6) hervorgehende Normierungsbedingung  $a + 2\alpha b = 1$  erfüllt.

#### § 4. Diskussion des Ergebnisses für die geschlossene Kette

a) Ausgangspunkt für unsere Überlegungen war die Darstellung der Eigenfunktion  $\psi$  des Gesamtsystems in Form der Determinante (1), gemäß welcher  $\psi$  eine in den Koordinaten aller Elektronen antisymmetrische Funktion ist. Vom Elektronenspin haben wir bisher abgesehen. Fügen wir diesen nachträglich unseren Rechnungen ein, indem wir im Sinne Slaters die Gesamteigenfunktion in zwei Faktoren spalten, deren erster sich auf die Ortskoordinaten und deren zweiter sich auf die Spinkoordinaten der Elektronen bezieht, so fordert das Pauliprinzip, daß der zu (1) hinzuzufügende Spinfaktor in allen Spinkoordinaten der Elektronen symmetrisch sein muß; dies bedeutet *Parallelstellung* aller Spins (ferromagnetische Kette).

b) Der entgegengesetzte Grenzfall ist der, daß  $\psi$  in allen Ortskoordinaten symmetrisch, in allen Spinkoordinaten antisymmetrisch ist. Dem entspricht es, daß ebenso viele Spins positiv wie negativ zu nehmen sind, die Kette also im ganzen kein von den Spins herührendes magnetisches Moment besitzt (diamagnetische Kette).

Es ist einfach, die voranstehenden Überlegungen zu revidieren und so abzuändern, daß sie diesem Fall (vollständig symmetrisches  $\psi$  an Stelle der Determinante (1)) Rechnung tragen: In (8) und (8') tritt überall das  $+$ -Zeichen statt der Unterscheidung  $\pm$ ; an die Stelle der Polynome  $G_n(\alpha)$  und  $\bar{G}_n(\alpha)$  treten solche, in denen überall die entsprechenden positiven Glieder stehen, d. h. diese Funktionen sind durch  $G_n(i\alpha)$  und  $\bar{G}_n(i\alpha)$  zu ersetzen. Schließlich lauten die (20) entsprechenden Endformeln:

$$(21) \quad a' = \frac{1}{\sqrt{1+4\alpha^2}}, \quad b' = \frac{+2\alpha}{\sqrt{1+4\alpha^2}(1+\sqrt{1+4\alpha^2})}.$$

Die physikalische Deutung der Formeln (20) und (21) für die Ladungsdichten einer unendlichen Kette gleichartiger Atome ist: Haben die Atome parallele Spins, so wird die Ladung zwischen den Atomen weggesaugt und gegen die Atomrumpfe hingezogen [negatives Vorzeichen von  $b$  in (20)]. Sind dagegen die Spins abgesättigt, so tritt zwischen den Atomen gegenüber der einfachen Überlagerung der Ladungsdichten eine zusätzliche Ladung auf, während die Ladung an den Atomrumpfen abnimmt. (Zwischenfälle der Spinverteilung sollen nicht diskutiert werden.)

### § 5. Offene Kette

Die Überlegungen in § 2 für geschlossene Ketten der Gliedanzahl  $n$  können leicht auf offene Ketten übertragen werden. Hierbei sind die einzelnen Kettenglieder nicht mehr gleichwertig, vielmehr wird die Ladungsverteilung gegen die Enden der Kette gegenüber der Verteilung im Innern im allgemeinen etwas abgeändert sein. Andrerseits ist zu fordern, daß bei sehr langen Ketten (Limes  $n \rightarrow \infty$ ), von den „Randeffekten“ abgesehen, der Unterschied zwischen offener und geschlossener Kette unmerklich wird.

a) Wir denken uns eine offene Kette mit  $n$  Atomen in gleichen Abständen gegeben. Die den Koeffizienten  $A_n$  und  $B_n$  bei geschlossenen Ketten entsprechenden Größen bezeichnen wir mit  $\bar{A}_n^{(k)}$  und  $\bar{B}_n^{(k, k+1)}$ , wobei der obere Index auf das  $k$ te bzw.  $(k+1)$ te Kettenglied vom einen Ende der Kette hinweist. Ferner ist selbstverständlich  $N_n$  durch  $\bar{N}_n$  zu ersetzen.

$\bar{A}_n^{(k)}$  ist der Koeffizient von  $\psi_k(1)\psi_k^*(1)$ , d. h. Elektron 1, über dessen Koordinaten nicht integriert wird, befindet sich beim Atom  $k$ . Hiernach zerfällt unsere Kette in zwei offene Ketten der Längen  $k-1$  und  $n-k$ , auf welche die  $n-1$  Elektronen analog wie in § 2 zu verteilen sind. Da die aus senkrechten Strichen und Kreuzen bestehenden „Figuren“ unseres Schemas für die beiden

Kettenstücke ganz unabhängig voneinander gebildet werden können, so ergibt sich unmittelbar:

$$(22 \text{ a}) \quad \bar{A}_n^{(k)} = (n - 1)! \bar{G}_{k-1}(\alpha) \cdot \bar{G}_{n-k}(\alpha).$$

Eine ganz entsprechende Überlegung führt zu

$$(22 \text{ b}) \quad \bar{B}_n^{(k, k+1)} = (n - 1)! \cdot (-\alpha) \cdot \bar{G}_{k-1}(\alpha) \cdot \bar{G}_{n-k-1}(\alpha).$$

Sei die Ladungsverteilung in der Kette (Summierung der Beiträge aller Elektronen):

$$(23) \quad P_n = \sum_{k=1}^n a_n^{(k)} \psi_k \psi_k^* + \sum_{k=1}^{n-1} b_n^{(k, k+1)} (\psi_k \psi_{k+1}^* + \psi_k^* \psi_{k+1}),$$

so ist also:

$$(24 \text{ a}) \quad a_n^{(k)} = n \frac{\bar{A}_n^{(k)}}{\bar{N}_n} = \frac{\bar{G}_{k-1}(\alpha) \bar{G}_{n-k}(\alpha)}{\bar{G}_n(\alpha)},$$

$$(24 \text{ b}) \quad b_n^{(k, k+1)} = n \frac{\bar{B}_n^{(k, k+1)}}{\bar{N}_n} = -\alpha \frac{\bar{G}_{k-1}(\alpha) \bar{G}_{n-k+1}(\alpha)}{\bar{G}_n(\alpha)}.$$

Die Normierungsbedingung

$$(25) \quad \sum_{k=1}^n a_n^{(k)} + 2\alpha \sum_{k=1}^{n-1} b_n^{(k, k+1)} = n$$

führt zu

$$(26) \quad \sum_{k=1}^{n-1} \bar{G}_{k-1}(\alpha) \{ \bar{G}_{n-k}(\alpha) - 2\alpha^2 \bar{G}_{n-k+1}(\alpha) \} + \bar{G}_{n-1}(\alpha) = n \bar{G}_n(\alpha),$$

welche Bedingung durch (17) bzw. (17b) identisch erfüllt wird<sup>1)</sup>.

b) Um den Einfluß des „Randes“ (Kettenende) in einem möglichst einfachen Fall zu übersehen, gehen wir wie in § 3 zum Limes  $n \rightarrow \infty$  über. Hierbei vereinfachen sich die Ausdrücke (24a) und (24b) wegen (17b) nach einfacher Rechnung wie folgt:

$$(27 \text{ a}) \quad a^{(k)} = \lim_{n \rightarrow \infty} a_n^{(k)} = \frac{1}{\sqrt{1-4\alpha^2}} \left\{ 1 - \left( \frac{1-\sqrt{1-4\alpha^2}}{1+\sqrt{1-4\alpha^2}} \right)^k \right\},$$

$$(27 \text{ b}) \quad \begin{cases} b^{(k, k+1)} = \lim_{n \rightarrow \infty} b_n^{(k, k+1)} = \frac{-2\alpha}{\sqrt{1-4\alpha^2}(1+\sqrt{1-4\alpha^2})} \\ \cdot \left\{ 1 - \left( \frac{1-\sqrt{1-4\alpha^2}}{1+\sqrt{1-4\alpha^2}} \right)^k \right\}. \end{cases}$$

1) Vgl. mathem. Anhang 3.

Diese Formeln unterscheiden sich von den entsprechenden Ausdrücken (20) nur durch den gemeinsamen Faktor

$$(28) \quad F_k = 1 - \left( \frac{1 - \sqrt{1 - 4\alpha^2}}{1 + \sqrt{1 - 4\alpha^2}} \right)^k.$$

Da die bisherigen Entwicklungen dieses Paragraphen wieder dem Falle *parallel* gerichteter Spins der Elektronen entsprechen (vgl. § 4), so ergibt sich demnach in diesem Falle (und für  $\alpha < 1/2$ , vgl. § 3) eine gegen das Ende der Kette zunehmende Verarmung an Ladung gegenüber den entfernteren Kettengliedern, für welch letztere sich asymptotisch dieselbe Ladungsverteilung wie für die geschlossene Kette ergibt. Die Größe der Abweichung von der normalen Ladungsverteilung nimmt mit wachsendem  $\alpha$  zu, die Schnelligkeit der asymptotischen Angleichung mit  $\alpha$  ab.

Handelt es sich dagegen um eine Kette *ohne* resultierendes Spinnmoment, so erhalten wir im doppelten Limes  $n \rightarrow \infty$ ,  $k \rightarrow \infty$  asymptotisch die Formeln (20), jedoch für die Kettenglieder in der Nähe des Kettenendes modifiziert durch den Faktor

$$(29) \quad F'_k = 1 + (-1)^{k+1} \left( \frac{\sqrt{1 + 4\alpha^2} - 1}{\sqrt{1 + 4\alpha^2} + 1} \right)^k.$$

Es ergibt sich also eine gegen die asymptotisch erreichte Normalverteilung *alternierende* Dichteschwankung, derart, daß der größte, stets positive Unterschied beim Endatom auftritt. Diese sehr merkwürdigen Dichteunterschiede nehmen mit wachsendem  $\alpha$  zu und dringen weiter gegen das „Innere“ der Kette vor.

c) Es ist auch lehrreich, zum entgegengesetzten Grenzfalle  $n = 2$ , etwa der London-Heitlerschen Wechselwirkung zweier H-Atome, überzugehen und diesen mit den Formeln für die endlichen oder unendlichen Ketten in §§ 4 und 5 zu vergleichen. Sei

$$\varrho = a \psi_a^2 + 2b \psi_a \psi_\beta + a \psi_\beta^2$$

die Ladungsverteilung für zwei im Grundzustande befindliche H-Atome  $\alpha$  und  $\beta$ , so ist für parallele Spins (Abstoßung der H-Atome)

$$a = \frac{1}{1 - \alpha^2}, \quad b = \frac{-\alpha}{1 - \alpha^2},$$

für antiparallele Spins (homöopolare Bindung) dagegen

$$a' = \frac{1}{1 + \alpha^2}, \quad b' = \frac{\alpha}{1 + \alpha^2}.$$

In qualitativer Hinsicht sind die Verhältnisse ähnlich wie bei endlichen oder unendlichen Ketten, quantitativ aber natürlich sehr

verschieden. Insbesondere wird die Ladungsverteilung für unendliche Ketten bei Parallelstellung der Spins für  $\alpha \geq 1/2$  nach (20) und (27 a, b) vollständig unbestimmt.

### B. Lineare Valenzketten

#### § 6. Überdeckungen von Zweielektronen-Valenzfunktionen. Zurückführung auf den unter A behandelten Fall

Wir schließen uns in den Bezeichnungen möglichst eng an Teil I, § 2 an. Gegenüber Teil I soll die einschränkende Annahme gemacht werden, daß sich nur Nachbarvalenzfunktionen überdecken; unter dieser Annahme soll aber das Problem einer unendlichen, in sich zyklisch geschlossenen Valenzkette im Anschluß an das Vorangehende ohne weitere Vernachlässigungen behandelt werden.

Die Gesamteigenfunktion der aus  $n$  Atomen bzw.  $n$  Valenzstrichen bestehenden zyklischen Kette sei

$$(30) \quad \psi = \sum_{\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_n} \begin{vmatrix} \psi_1(1, 1') & \psi_1(1, 2') & \dots & \psi_n(1, n') \\ \psi_2(2, 1') & \psi_2(2, 2') & \dots & \psi_n(2, n') \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \psi_n(n, 1') & \psi_2(n, 2') & \dots & \psi_n(n, n') \end{vmatrix};$$

zu summieren ist über alle Permutationen der  $n$  „Valenz-Eigenfunktionen“  $\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_n$  bei festgehaltener Ordnung der Elektronenindizes. Die Valenzeigenfunktionen  $\psi_i(a, b')$  selbst sind gemäß der Theorie der homöopolaren Valenzabsättigung symmetrische Funktionen in den Elektronenkoordinaten  $a$  und  $b'$ . Gestrichene und ungestrichene Elektronenkoordinaten beziehen sich auf die beiden entgegengesetzten Spinrichtungen der Elektronen. Gemäß diesen Festsetzungen besitzt das hochdimensionale  $\psi$  gerade diejenigen Symmetrieeigenschaften bezüglich der Elektronenkoordinaten, wie sie das Paulische Prinzip fordert.

Hinsichtlich der Überdeckung von Eigenfunktionen setzen wir fest: Neben dem Normierungsintegral

$$(31) \quad \iint |\psi_i(1, 1')|^2 d\tau_1 d\tau_{1'} = Q$$

sei

$$(32) \quad \iint \psi_i(1, 1') \psi_j(1, 1') d\tau_1 d\tau_{1'} = \begin{cases} U & \text{für } j = i \pm 1, \\ 0 & \text{für } j \neq i, i \pm 1. \end{cases}$$

Hier nach ergeben sich zunächst für zwei benachbarte Valenzfunktionen — wir bezeichnen sie der Übersichtlichkeit halber mit  $\alpha$

und  $\beta$  — durch Integration über die restlichen Variablen die folgenden vier Typen von Funktionen des Arguments 1<sup>1)</sup>:

$$(33a) \quad A_a(1) = f_a(1) \cdot Q = \int |\alpha(11')|^2 d\tau_1 \cdot \int \int \beta(2, 2') d\tau_2 d\tau_{2'}.$$

$$(33b) \quad B_{\alpha; \beta}(1) = \int \int \int \alpha(11') \alpha^*(12') \cdot \beta(22') \beta^*(21') d\tau^{[1]}.$$

$$(33c) \left\{ \begin{array}{l} C_{\alpha, \beta}(1) = g_{\alpha, \beta}(1) \cdot U = \int \alpha(11') \beta^*(11') d\tau_1, \\ \quad \cdot \int \int \beta(22') \alpha^*(22') d\tau_2 d\tau_3, \end{array} \right.$$

$$(33d) \quad D_{\alpha, \beta}(1) = \int \int \int \alpha(11') \beta^*(12') \beta(22') \alpha^*(21') d\tau^{[1]} \\ (d\tau^{[1]} = d\tau_1 d\tau_2 d\tau_3).$$

Durch weitere Integration über das Argument 1 erhält man:

$$(34a) \quad \int A_a(1) d\tau_1 = Q^2, \quad \int C_{a,\beta}(1) d\tau_1 = U^2,$$

sowie zwei neue Integrale:

$$(34b) \quad \int B_{\alpha; \beta}(1) d\tau_1 = \int D_{\alpha, \beta}(1) d\tau_1 = - V^2,$$

deren Gleichheit sich aus der Tatsache ergibt, daß die Valenzeigenschaften  $\psi_i(a, b)$  symmetrisch in  $a, b$  sind<sup>2).</sup>

Um das Prinzip, nach dem die vorstehenden Funktionen und Integrale gebildet sind, deutlicher hervortreten zu lassen, geben wir das folgende *Schema*, wobei wir statt der speziellen Elektronen-indizes 1, 1', 2, 2' allgemeiner  $a, a', b, b'$  schreiben:

**Funktionen:**  $\alpha$  |  $\beta$        $a = 1$ , 3fach integriert:      4fach integriert:

$$(A): \quad \left( \begin{array}{cc|cc} a & a' & b & b' \\ a & a' & b & b' \end{array} \right) \quad A_a(1) = Q \cdot f_a(1) \quad Q^2$$

$$(B): \quad \begin{pmatrix} a & a' \\ a & b' \end{pmatrix} \begin{pmatrix} b & b' \\ b & a' \end{pmatrix} = B_{\alpha;\beta}(1) \quad - V^2$$

$$(C): \quad \begin{pmatrix} a & a' \\ b & b' \end{pmatrix} \quad C_{\alpha, \beta}(1) = U \cdot g_{\alpha, \beta}(1) \quad U^2$$

$$(D): \quad \left( \begin{array}{cc|cc} a & a' & b & b' \\ b & a' & a & b' \end{array} \right) \quad D_{\alpha, \beta}(1) \quad - V^2$$

1) Vgl. Teil I, § 2.

2) Wir bezeichnen die neuen Integrale mit  $-V^2$ , da schon bei zwei Elektronenpaaren die Produkte der eingriffigen Funktionen, aus denen sich  $-V^2$  zusammensetzt, wegen des Determinantenansatzes sämtlich das  $-$ -Zeichen besitzen; vgl. Teil I, § 2, Gl. (10a) bis (10d). Zugleich tritt damit im folgenden der Zusammenhang mit der entsprechenden Behandlung der einfachen geschlossenen Kette noch deutlicher hervor.

Bei den linksstehenden Klammern bezieht sich die erste Zeile je auf die Funktionen  $\alpha$  und  $\beta$ , die zweite auf die konjugiert-komplexen Funktionen  $\alpha^*$  und  $\beta^*$ ; die beiden ersten Kolonnen sind ferner als Argumente den Funktionen  $\alpha$  bzw.  $\alpha^*$ , die beiden letzten  $\beta$  und  $\beta^*$  zugeordnet. Wir wollen ein derartiges in sich geschlossenes Schema von Zeichen  $a, a', b, b' \dots$  im folgenden einen „Zyklus“ nennen. Man überblickt leicht, daß mit den angegebenen 4 Zyklen die Möglichkeiten bei zwei Valenzfunktionen (von den Umbenennungen abgesehen) erschöpft sind.

Um nun die Berechnung der Dichtefunktion für die lineare Valenzkette auf die vorstehende Behandlung der linearen zyklischen Atomkette zurückführen zu können, müssen wir eine über (32) hinausgreifende, unsere Aufgabe beschränkende neue Annahme machen, die dahin geht, daß wir Zyklen, an denen mehr als zwei Valenzfunktionen beteiligt sind, ausschließen. Diese Beschränkung ist weitergehend als diejenige, welche nur den Ausschluß jener Glieder verlangen würde, die dadurch gekennzeichnet sind, daß ein bestimmtes Elektron — im besonderen das Elektron 1, über dessen Koordinaten nicht integriert wird — an nicht unmittelbar benachbarten Valenzstellen auftritt, wie das Beispiel der folgenden Zyklen zeigt:

$$\left( \begin{array}{cc|cc} a & a' & b & b' \\ b & a' & a & c' \end{array} \middle| \begin{array}{cc} c & c' \\ c & b' \end{array} \right); \quad \left( \begin{array}{cc|cc} a & a' & b & b' \\ b & a' & a & c' \end{array} \middle| \begin{array}{cc} c & c' \\ d & b' \end{array} \right); \text{ usf.}$$

Wir dürfen annehmen, daß die durch Integration nach dem obigen Schema aus derartigen Zyklen hervorgehenden Funktionen und Integrale im allgemeinen nur sehr kleine Werte annehmen, so daß wir durch ihr Nullsetzen keinen großen Fehler begehen<sup>1)</sup>. Hiermit vereinfacht sich aber unser Problem wesentlich.

Die Dichtefunktion

$$(35) \quad \varrho_n(1) = \frac{\int \psi \psi^* d\tau^{[1]}}{\int \psi \psi^* d\tau} = \frac{Z_n}{N_n}$$

(vgl. S. 675) kann jetzt mit Benutzung der als reell angenommenen oben eingeführten Funktionen (33a) bis (33d) geschrieben werden:

$$(36) \quad \left\{ \begin{array}{l} \varrho_n(1) = a_n \sum_i f_i(1) + b_n \sum_i \{B_{i, i+1}(1) + B_{i+1, i}(1)\} \\ \quad + 2 c_n \sum_i g_{i, i+1}(1) + 2 d_n \sum_i D_{i, i+1}(1). \end{array} \right.$$

1) Auch die Anzahl höherer Zyklen wächst nicht rascher mit  $n$  an als die Anzahl der niederen Zyklen.

Die Koeffizienten  $a_n, \dots, d_n$  ergeben sich dabei durch ganz analoge Betrachtungen kombinatorischer Art, wie wir sie oben in § 2 für die einfache zyklische Kette durchgeführt haben.

Wir wenden uns zunächst wieder dem Nennerintegral  $N_n$  in (35) zu. Indem wir uns auch hier für  $\psi$  und  $\psi\psi^*$  die zweigriffigen Valenzfunktionen in derselben Weise wie in (8) und (8') angeschrieben denken, können wir auch hier aus  $v$  Kreuzen und  $n - 2v$  senkrechten Strichen bestehende „Figuren“ in unser Schema eintragen und wollen ihre Anzahl bei geschlossener Kette wieder mit  $c_n^{(v)}$ , bei offener mit  $\bar{c}_n^{(v)}$  bezeichnen. Diese Figuren sollen aber jetzt anders gedeutet werden wie in § 2: Ein senkrechter Strich bedeutet einen „Einerzyklus“, d. h. ein Schema der Art  $\begin{pmatrix} a & a' \\ a & a' \end{pmatrix}$ , welches mit einer einzigen Valenzfunktion abgeschlossen ist, ein „Kreuz“ einen „Zweierzyklus“. Demnach gibt es, da der Fall (A) in unserem Schema von S. 686 in zwei Einerzyklen zerfällt, 3 Varianten eines Zweierzyklus, nämlich die Fälle (B), (C), (D). Durch Integration über alle Koordinaten erhalten wir bei einem Einerzyklus  $Q$ , bei einem Zweierzyklus in den Fällen (B), (C), (D) bzw.  $-V^2$ ,  $U^2$ ,  $-V^2$ , so daß der Beitrag eines Zweierzyklus, über die drei möglichen Permutationen der unteren Zeile summiert,  $U^2 - 2V^2$  ergibt. Höhere Zyklen sollen nach Annahme ausgeschlossen werden, womit auch die in § 2 mitberücksichtigten Ausnahmeglieder jetzt entfallen. Beachtet man noch, daß die Anzahl der Permutationen der Elektronenindizes der oberen Zeile  $(n!)^2$  ist, da die gestrichenen und nicht gestrichenen Indizes unabhängig voneinander permutiert werden können, so wird demnach für eine zyklisch geschlossene Kette mit  $n$  Gliedern

$$(37a) \quad N_n = (n!)^2 \sum_v c_n^{(v)} (-2V^2 + U^2)^v Q^{n-2v} = (n!)^2 H_n$$

und entsprechend für eine  $n$ -gliedrige offene Kette

$$(37b) \quad \bar{N}_n = (n!)^2 \sum_v \bar{c}_n^{(v)} (-2V^2 + U^2)^v Q^{n-2v} = (n!)^2 \bar{H}_n.$$

Durch die analogen Überlegungen wie in § 2 findet man nun leicht:

$$38) \quad \left\{ \begin{array}{l} a_n = n \frac{\bar{N}_{n-1}}{N_n} = \frac{1}{n} \frac{\bar{H}_{n-1}}{H_n} \\ c_n = n(n-1)^2 U \frac{\bar{N}_{n-2}}{N_n} = \frac{1}{n} U \frac{\bar{H}_{n-2}}{H_n} \\ b_n = d_n = n(n-1)^2 \frac{\bar{N}_{n-2}}{N_n} = \frac{1}{n} \frac{\bar{H}_{n-2}}{H_n}. \end{array} \right.$$

Die Normierungsbedingung (4) verlangt mit Rücksicht auf (36) und (34a, b):

$$(39) \quad \int \varrho_n(1) d\tau_1 = n(a_n Q - 2b_n V^2 + 2c_n U - 2d_n V^2) = 1;$$

dies führt nach (38) zu

$$(39') \quad Q \bar{H}_{n-1} + 2(U^2 - V^2) \bar{H}_{n-2} = H_n.$$

Andrerseits ist nach (37a) und (37b) sowie wegen der Definition der Funktionen  $G_n(\alpha)$  und  $\bar{G}_n(\alpha)$  durch (9), (9') und (11)

$$(40a) \quad H_n = Q^n \sum_v c_n^{(v)} \left( \frac{-2V^2 + U^2}{Q^2} \right)^v = Q^n G_n(\alpha)$$

$$(40b) \quad \bar{H}_n = Q^n \sum_v \bar{c}_n^{(v)} \left( \frac{-2V^2 + U^2}{Q^2} \right)^v = Q^n \bar{G}_n(\alpha),$$

wenn wir zur Abkürzung

$$(41) \quad \alpha = \frac{\sqrt{2V^2 - U^2}}{Q}$$

einführen. Dies in (39') eingesetzt, führt in der Tat auf Gl. (13) von § 2 zurück, womit die Berechnung der Dichteverteilung in der linearen geschlossenen Valenzkette auf die entsprechende Behandlung der einfachen geschlossenen Kette zurückgeführt ist.

Wir gehen sogleich zum Limes  $n \rightarrow \infty$  über, um das Ergebnis auf die Verhältnisse im unendlich ausgedehnten Kristall anwenden zu können. Schreiben wir die (36) entsprechende Dichte, welche durch sämtliche Elektronen in der Kette erzeugt wird, im Limes:

$$(42) \quad \left\{ \begin{array}{l} P = a \sum_i f_i + b \sum_i [B_{i,i+1} + B_{i+1,i}] \\ + 2c \sum_i G_{i,i+1} + 2d \sum_i D_{i,i+1}, \end{array} \right.$$

so ergibt sich durch einfachen Grenzübergang aus (38), (40a, b) und (17a, b):

$$(43) \quad \left\{ \begin{array}{l} a = \lim_{n \rightarrow \infty} n a_n = \frac{1}{Q \sqrt{1 - 4\alpha^2}} \\ c = \lim_{n \rightarrow \infty} n c_n = \frac{2U}{Q^2 \sqrt{1 - 4\alpha^2} (1 + \sqrt{1 - 4\alpha^2})} \\ b = d = \lim_{n \rightarrow \infty} n b_n = \lim_{n \rightarrow \infty} n d_n = \frac{+2}{Q^2 \sqrt{1 - 4\alpha^2} (1 + \sqrt{1 - 4\alpha^2})}. \end{array} \right.$$

Man überzeugt sich ferner leicht, daß die aus (39) im Limes hervorgehende Normierungsbedingung

$$(44) \quad aQ - 2bV^2 + 2cU - 2dV^2 = 1$$

nach (43) und (41) erfüllt ist.

Die durch (42) und (43) dargestellte Ladungsverteilung besitzt, wie wir im folgenden Paragraphen nachweisen, in Übertragung auf die Verhältnisse des räumlichen Problems qualitativ dieselben Züge — insbesondere Anhäufung der Ladung zwischen den Atomen — wie wir sie in Teil I beim Diamant diskutiert haben.

**§ 7. Vergleich der strengen Rechnung mit dem „robusten“ Verfahren  
in Teil I.**

**Rückschlüsse auf die frühere Behandlung des Diamantproblems**

Es bleibt noch übrig, die vorstehend entwickelte Methode und ihr Ergebnis mit den entsprechenden Rechnungen über die Ladungsverteilung im Diamantgitter in Teil I zu vergleichen. Es ist klar, daß dieser Vergleich, da sich die parallelen Rechnungen auf zwei verschiedene Probleme — eindimensionale Kette und dreidimensionaler Kristall — beziehen, nicht ganz ohne Willkür durchgeführt werden kann. Trotzdem liefert der Vergleich des früheren „robusten“ Verfahrens mit den — zwar unter einschränkenden Voraussetzungen — streng durchgeföhrten Rechnungen im eindimensionalen Falle eine wichtige Kontrolle der früheren Rechnungen und gestattet sogar, den mutmaßlichen Fehler bei diesen Rechnungen abzuschätzen.

Das in Teil I angewandte Verfahren lief darauf hinaus<sup>1)</sup>, die Ladungsdichten, welche den Beiträgen von *ein* und *zwei* Elektronenpaaren (Valenzen) entsprechen, ungestört zu überlagern und nachträglich für eine richtige Normierung der Gesamtdichte zu sorgen. Wenden wir dieses Verfahren vergleichsweise auf die lineare Valenzkette an, so erhalten wir

$$(45) \quad \left\{ \begin{array}{l} P' = \frac{1}{N} \left\{ \sum_i A_i + \sum_i [B_{i; i+1} + B_{i+1; i}] \right. \\ \qquad \qquad \qquad \left. + 2 \sum_i C_{i; i+1} + 2 \sum_i D_{i; i+1} \right\} \\ = \frac{1}{N} \left\{ Q \sum_i f_i + \sum_i [B_{i; i+1} + B_{i+1; i}] \right. \\ \qquad \qquad \qquad \left. + 2 U \sum_i g_{i; i+1} + 2 \sum_i D_{i; i+1} \right\}, \end{array} \right.$$

wobei

$$(46) \quad N = Q^2 - 2(2V^2 - U^2).$$

Vergleichen wir diesen Ansatz mit (42), so erhalten wir an Stelle von (43), wenn wir analog zu den Koeffizienten  $a, b, c, d$  in (42)  $a', b', c', d'$  bei (45) einführen:

1) Vgl. I, § 2 und § 5.

$$(47) \quad \left\{ \begin{array}{l} a' = \frac{Q}{N} = \frac{1}{Q(1 - 2\alpha^2)} \\ c' = \frac{U}{N} = \frac{U}{Q^2(1 - 2\alpha^2)} \\ b' = d' = \frac{1}{N} = \frac{1}{Q^2(1 - 2\alpha^2)}, \end{array} \right.$$

letztere Umformungen nach (41). Diese Ausdrücke haben rein formal wenig Ähnlichkeit mit den entsprechenden (43). Machen wir jedoch die Annahme, daß  $\alpha \ll 1$  (oder  $U^2, V^2 \ll Q^2$ ), so daß wir (43) und (47) nach  $\alpha^2$  entwickeln und mit dem linearen Gliede in  $\alpha^2$  abbrechen können, so finden wir

$$(48) \quad \left\{ \begin{array}{l} a = \frac{1}{Q}(1 + 2\alpha^2), \quad a' = \frac{1}{Q}(1 + 2\alpha^2) \\ c = \frac{U}{Q^2}(1 + 3\alpha^2), \quad c' = \frac{U}{Q^2}(1 + 2\alpha^2) \\ b = d = \frac{1}{Q^2}(1 + 3\alpha^2), \quad b' = d' = \frac{1}{Q^2}(1 + 2\alpha^2). \end{array} \right.$$

Unter der Annahme  $\alpha \ll 1$  bedeutet also der Unterschied der beiden Rechnungsarten nur eine verhältnismäßig geringe Gewichtsverschiebung der für die Ladungsverteilung maßgebenden Faktoren<sup>1)</sup>.

Wir wollen jetzt noch in Ergänzung unsrer Rechnungen in Teil I zeigen, daß die Größe  $\alpha^2$ , welche bei unsern früheren Überlegungen beim Diamantproblem nicht explizite hervortrat, tatsächlich als klein gegen 1, etwa gleich 0,02 anzunehmen ist.

Die Größen  $Q^2, U^2, V^2$  treten als Überdeckungsintegrale nach (34a) und (34b) beim Problem von zwei Valenzen  $\alpha$  und  $\beta$  auf. Bauen wir die Valenzeigenfunktionen  $\alpha(aa')$  und  $\beta(bb')$  wie in Teil I, § 2 in symmetrischer Weise:

$$\begin{aligned} \alpha(aa') &= \alpha_1(a)\alpha_2(a') + \alpha_2(a)\alpha_1(a') \\ \beta(bb') &= \beta_1(b)\beta_2(b') + \beta_2(b)\beta_1(b') \end{aligned}$$

aus den elementaren Elektronenfunktionen  $\alpha_1, \alpha_2, \beta_1, \beta_2$  auf und bezeichnen wir mit  $S$  die Nichtorthogonalitäten  $(\alpha_1 \alpha_2) = (\beta_1 \beta_2)$ , so haben wir [Teil I, § 2, insbes. Gl. (10a) bis (10d)]:

$$(49) \quad \left\{ \begin{array}{l} Q = 2(1 + S^2), \\ U = 2[(\alpha_1 \beta_1)(\alpha_2 \beta_2) + (\alpha_1 \beta_2)(\alpha_2 \beta_1)], \\ V^2 = 2(\alpha_1 \beta_1)[(\alpha_1 \beta_1) + S[(\alpha_1 \beta_2) + (\alpha_2 \beta_1)] + S^2(\alpha_2 \beta_2)] \\ \quad + 2(\alpha_1 \beta_2)[(\alpha_1 \beta_2) + S[(\alpha_1 \beta_1) + (\alpha_2 \beta_2)] + S^2(\alpha_2 \beta_1)] \\ \quad + 2(\alpha_2 \beta_1)[(\alpha_2 \beta_1) + S[(\alpha_2 \beta_2) + (\alpha_1 \beta_1)] + S^2(\alpha_1 \beta_2)] \\ \quad + 2(\alpha_2 \beta_2)[(\alpha_2 \beta_2) + S[(\alpha_2 \beta_1) + (\alpha_1 \beta_2)] + S^2(\alpha_1 \beta_1)]. \end{array} \right.$$

1) Natürlich sind auch die beiden Normierungsbedingungen

$$aQ + 2cU - 4bV^2 = 1, \quad a'Q + 2c'U - 4b'V^2 = 1$$

durch (48) nur bis auf Glieder in  $\alpha^2$  erfüllt, wie man durch Einsetzen bestätigt.

Die numerische Berechnung von  $S$  sowie der übrigen Nichtorthogonalitäten ist in I für die Verhältnisse des Diamantgitters durchgeführt. Seien  $\alpha_1$  und  $\beta_1$  die zu einem gemeinsamen Atom gehörigen (Paulingschen) Elektronenfunktionen ( $\alpha_2$  und  $\beta_2$  gehören dann zu zwei verschiedenen, „übernächsten“ Atomen), so haben wir für zwei gewinkelte benachbarte Valenzen (I, § 3):

$$\begin{aligned}(\alpha_1 \alpha_2) &= (\beta_1 \beta_2) = S = 0,656 \\(\alpha_1 \beta_1) &= 0 \text{ (Orthogonalität)} \\(\alpha_1 \beta_2) &= (\alpha_2 \beta_1) = S' = 0,122 \\(\alpha_2 \beta_2) &= 0 \text{ (vernachlässigbar klein).}\end{aligned}$$

Hiermit vereinfachen sich die Ausdrücke (49) wesentlich und wir erhalten

$$(50a) \quad \left\{ \begin{array}{l} Q^2 = 8,16, \quad U^2 = 4 S'^4 = 0,001, \\ V^2 = 4 S'^2 (1 + S^2) = 0,085, \end{array} \right.$$

und damit, vgl. (41),

$$(50b) \quad \alpha^2 = 0,021.$$

Obwohl die Verhältnisse bei linearen Ketten nicht ohne weiteres auf das Diamantproblem übertragen werden können, so fordern die Ergebnisse (48) und (50b) doch zu folgendem Vergleich heraus: Wäre es uns gelungen, die zum linearen Problem analogen Rechnungen für räumliche Gitter einwandfrei durchzuführen — bei der Beschränkung auf Nachbarvalenzen handelt es sich in erster Linie um die Verallgemeinerung, daß ein Atom mehr als 2, sagen wir  $2z$  ( $z \geq 1$ ) homöopolare Nachbarvalenzen besitzt — so hätten wir zu (48) analoge Reihenentwicklungen erhalten, in denen jedoch einige Zahlenfaktoren durch  $z$  modifiziert sind<sup>1)</sup>. Im ganzen würde jedoch vermutlich, ähnlich wie es der Vergleich der beiden Spalten von (48) zeigt, bei genügend kleinem  $\alpha^2$  nur eine geringe Gewichts-

1) Wir möchten folgende Verallgemeinerung von (43) und (48) für  $2z$  Nachbarvalenzen vermuten:

$$\begin{aligned}a &= \frac{1}{Q \sqrt{1 - 4z \alpha^2}} = \frac{1}{Q} (1 + 2z \alpha^2 + \dots) \\c &= \frac{2z U}{Q^2 \sqrt{1 - 4z \alpha^2} (1 + \sqrt{1 - 4z \alpha^2})} = \frac{z U}{Q^2} (1 + 3z \alpha^2 + \dots) \\b = d &= \frac{2z}{Q^2 \sqrt{1 - 4z \alpha^2} (1 + \sqrt{1 - 4z \alpha^2})} = \frac{z}{Q^2} (1 + 3z \alpha^2 + \dots).\end{aligned}$$

Bei Diamant ist  $z = 3$ . — Die Normierungsbedingung ist erfüllt.

verschiebung in den Koeffizienten  $a, \dots, d$  eintreten; insbesondere ist zu erwarten, daß der Faktor  $a$  bei  $f_i$ , welches nach I den hauptsächlichsten Beitrag zur Ladungsdichte liefert und diese allein schon qualitativ bestimmt, wegen der Kleinheit von  $\alpha^2$ , vgl. (50b), nur um wenige Prozent abgeändert wird (etwa 8%).

Zweitens ist noch ein anderes Bedenken gegen die Übertragung unserer Ergebnisse auf das Diamantproblem aus dem Wege zu räumen. Das Diamantgitter hat die besondere geometrische Struktur, daß man von jedem C-Atom auf einer Anzahl (12) kürzester Umläufe von je 6 C-Atomen zum Ausgangsatom zurückkehren kann. Jedes C-Atom ist daher ein Glied von ebensoviel (gewinkelten) Sechsringen von C-Atomen. Man möchte vielleicht annehmen, daß diesem Umstand für die Ladungsverteilung im Kristall ein größeres Gewicht zukommt als der Tatsache, daß jedes Atom in das unendliche Gitter eingebaut ist. Ohne hierin eine prinzipielle Entscheidung herbeiführen zu können (was schwierige Untersuchungen nötig machen würde), wollen wir doch zeigen, daß die Frage praktisch bedeutungslos ist, da der Unterschied zwischen der Ladungsverteilung in einem Sechsring und einer unendlichen zyklischen Kette für  $\alpha^2 \simeq 0,02$  völlig unmerklich ist.

Wir greifen zu diesem Zweck noch einmal auf die Entwicklungen in §§ 2 und 6 zurück und haben, indem wir die Reihen (10a) und (10b) für  $G_n(\alpha)$  und  $\bar{G}_n(\alpha)$  benutzen, nach (38) und (40a, b) für die zyklische Valenzkette mit  $n$ -Gliedern

$$(51) \quad n a_n = \frac{1}{Q} \cdot \frac{\bar{G}_{n-1}(\alpha)}{G_n(\alpha)} = \frac{1}{Q} \cdot \frac{1 - (n-2)\alpha^2 + \frac{(n-3)(n-4)}{2}\alpha^4 - \dots}{1 - n\alpha^2 + \frac{n(n-3)}{2}\alpha^4 - \dots}$$

sowie entsprechende Formeln für  $n b_n$ ,  $n c_n$ ,  $n d_n$ . Führen wir die Division gliedweise aus, so fällt, wenn wir auf das Abbrechen der Reihen zunächst nicht achten,  $n$  vollständig heraus und wir erhalten

$$(52) \quad n a_n = \frac{1}{Q} \{1 + 2\alpha^2 + 6\alpha^4 + \dots\},$$

was mit der Reihenentwicklung von  $a$ , vgl. (43):

$$(53) \quad a = \lim_{n \rightarrow \infty} n a_n = \frac{1}{Q \sqrt{1 - 4\alpha^2}} = \frac{1}{Q} \{1 + 2\alpha^2 + 6\alpha^4 + \dots\}$$

vollständig übereinstimmt. Da aber die Reihen (10a) und (10b) in Wirklichkeit endliche Polynome sind, so ist Übereinstimmung zwischen (52) und (53) nur für die ersten Glieder vorhanden — und zwar (vgl. die Tabelle S. 680) für gerade  $n$  bis  $\alpha^{n-2}$ , für ungerade  $n$  bis  $\alpha^{n-1}$  einschließlich. Auf diese Weise wird die immer bessere Annäherung

von  $n a$ , an  $a$  sehr verständlich (ebenso bei den andern Koeffizienten)<sup>1)</sup>. Speziell beim Sechsring stimmt die Entwicklung bis zum Gliede mit  $\alpha^4$  einschließlich mit der asymptotischen Reihe für  $n \rightarrow \infty$  überein, d. h. der Unterschied ist praktisch bedeutungslos.

Fassen wir zusammen, so dürfte das Ergebnis unsrer früheren, mehr behelfsmäßigen Behandlung des Diamantproblems in Teil I auch bei konsequenter Durchführung nach dem Vorbild der in dieser Untersuchung bei dem linearen Problem angewandten Methode nur wenig geändert werden — wahrscheinlich um kaum mehr als 10%.

In prinzipieller Hinsicht möge noch bemerkt werden, nach welchen Richtungen unsre Überlegungen über Ladungsdichten verallgemeinerungsfähig bzw. -bedürftig sind. Außer der wichtigsten Verallgemeinerung auf zwei- und dreidimensionale Gitterprobleme könnte ferner der Einfluß entfernterer Nachbarvalenzen (bzw. Nachbaratome), sodann der Beitrag höherer „Zyklen“ als bloß Zweierzyklen untersucht werden. Durch Ergänzung der Überlegungen nach diesen drei Richtungen würde das Problem der Berechnung der Ladungsdichte in homöopolaren Gittern auf der Grundlage des London-Heitlerschen Verfahrens weitgehend erschöpfend behandelt sein. Wir sind indessen der Auffassung, daß für die Fragen der Ladungsverteilung mit einem weiteren Ausbau der Untersuchung nach den beiden letztgenannten Richtungen praktisch wenig gewonnen wäre, da wegen des exponentiellen Abklingens der Eigenfunktionen der Einfluß entfernterer Gitterteile sowie höherer Valenzkombinationen nur einen sehr kleinen Beitrag liefern kann. Dagegen wäre ein weiterer Ausbau der Theorie für räumliche Gitter in methodischer Hinsicht wünschenswert.

#### Mathematischer Anhang

##### 1. Beweis von Gl. (14b), S. 679,

$$\bar{G}_n(a) - \bar{G}_{n-1}(a) + a^2 \bar{G}_{n-2}(a) = 0$$

für die *offene Kette*. — Wir wollen hierbei folgende Bezeichnungen einführen: Es sei  $\Delta_i^k$  die Determinante, welche aus  $\psi = \Delta$ , Gl. (1), hervorgeht, indem man die  $i$ te Zeile (Kern  $i$ ) und die  $k$ te Kolonne (Elektron  $k$ ) in  $\Delta$  streicht; ebenso sei  $\Delta_{i,i'}^{k,k'}$  diejenige Determinante, die man bei Streichen der Zeilen  $i$  und  $i'$  und der Kolonnen  $k$  und  $k'$  aus  $\Delta$  erhält (Unterdeterminanten bis auf das

1) Hinsichtlich der Konvergenz der Reihe (52) beachte man, daß die Pole der Funktion (51) alle auf der reellen Achse bei  $|\alpha| > \frac{1}{2}$  liegen und in diesen Gebieten die reelle Achse im Limes  $n \rightarrow \infty$  überall dicht bedecken; mit wachsendem  $n$  nimmt der Radius des Konvergenzkreises (nächstgelegener Pol) monoton gegen  $\frac{1}{2}$ , den Konvergenzradius der Reihe (53), ab.

Vorzeichen.) Dann können wir  $\psi$  und  $\psi\psi^*$  durch Entwicklung nach den Funktionen  $\psi_1(k)$  des Kerns 1 schreiben:

$$(a) \quad \psi = A = \sum_{k=1}^n (-1)^{k+1} \psi_1(k) A_1^k$$

$$(b) \quad \psi \psi^* = \sum_{k=1}^n \sum_{l=1}^n (-1)^{k+l} \psi_1(k) A_1^k \cdot \psi_1^*(l) (A_1^l)^*$$

Wir erhalten  $\bar{N}_n$  durch Integration über sämtliche Elektronenkoordinaten; hierbei wollen wir die Glieder der Doppelsumme  $k=l$  und  $k \neq l$  besonders betrachten. Für  $k=l$  liefert jedes Summenglied  $\bar{N}_{n-1}$ , da die Integration über  $\psi_1(k) \psi_1^*(k)$  1 ergibt und  $A_1^k$  der Determinante einer offenen Kette von  $n-1$  Gliedern entspricht. Die Anzahl solcher Summenglieder ist  $n$ . Die Beiträge für  $k \neq l$  übersieht man am einfachsten, indem man sich  $A_1^k$  und  $(A_1^l)^*$  weiter nach den Funktionen  $\psi_2$  des Kernes 2 entwickelt denkt:

$$(c) \quad A_1^k = \sum_{k' \neq k} (-1)^r \psi_2(k') A_{1,2}^{k,k'}, \quad r = \begin{cases} k'+1 & \text{für } k' < k \\ k' & \text{für } k' > k \end{cases}$$

$$(c') \quad (A_1^l)^* = \sum_{l' \neq l} (-1)^s \psi_2^*(l') (A_{1,2}^{l,l'})^*, \quad s = \begin{cases} l'+1 & \text{für } l' < l \\ l' & \text{für } l' > l \end{cases}$$

Da Überdeckungen der Funktion  $\psi_1$  nur mit  $\psi_2$  möglich sind (die Determinanten  $A_{1,2}^{k,k'}$  und  $A_{1,2}^{l,l'}$  enthalten nur die Funktionen  $\psi_3$  bis  $\psi_n$ ), so liefern nur diejenigen Glieder in (c) und (c') zu (b) einen Beitrag, in welchen  $k'=l$  und gleichzeitig  $l'=k$  ist. Der Beitrag eines solchen Gliedes durch Integration ist  $-a^2 \bar{N}_{n-2}$  und es gibt deren  $n(n-1)$ . Somit finden wir

$$\bar{N}_n = n \bar{N}_{n-1} - n(n-1) a^2 \bar{N}_{n-2},$$

was wegen  $\bar{N}_n = n! \bar{G}_n(a)$  mit der Behauptung identisch ist.

2. Beweis von Gl. (16b), S. 680,

$$(a) \quad Q_n(x) - x Q_{n-1}(x) + \frac{1}{4} Q_{n-2}(x) = 0$$

ergibt sich unmittelbar aus den Definitionen (15a) und (15b) von  $T_n(x)$  und  $Q_n(x)$ . Wir haben wegen  $\sin \arcsin x = \sqrt{1-x^2}$ :

$$(b) \quad \left\{ \begin{array}{l} Q_n(x) = \frac{1}{2^n} \frac{\sin [(n+1) \arcsin x]}{\sqrt{1-x^2}} \\ = \frac{1}{2^n} \frac{x \sin (n \arcsin x) + \sqrt{1-x^2} \cos (n \arcsin x)}{\sqrt{1-x^2}} \\ = \frac{x}{2} Q_{n-1}(x) + \frac{1}{2} T_n(x). \end{array} \right.$$

Ebenso erhält man

$$(c) \quad Q_{n-2}(x) = \frac{1}{2^{n-2}} \frac{\sin [(n-1) \arcsin x]}{\sqrt{1-x^2}} = 2x Q_{n-1}(x) - 2 T_n(x).$$

Aus (b) und (c) folgt sofort (a). — Entsprechend läßt sich auch die bekannte Beziehung (16a) beweisen.

Wir erwähnen noch, daß aus (c) und den Beziehungen (17) des Textes unmittelbar Gl. (13) hervorgeht.

3. *Beweis der Normierungsbedingung (26) S. 683, für die endliche offene Kette.* — Gl. (26) läßt sich wegen (13) zunächst in der Form schreiben:

$$(a) \quad \sum_{k=1}^{n-1} \bar{G}_{k-1}(a) G_{n-k+1}(a) + \bar{G}_{n-1}(a) = n \bar{G}_n(a).$$

Vermöge (17) geht (a) in die folgende Beziehung zwischen den Funktionen  $T$  und  $Q$  über:

$$(b) \quad \sum_{k=1}^n Q_{k-1}(x) T_{n-k+1}(x) = n Q_n(x),$$

wenn wir  $Q_0(x) = 1$  und  $T_1(x) = x$  berücksichtigen. Nunmehr läßt sich (b) wegen der Definitionen (15a) und (15b) in

$$(c) \quad 2 \sum_{k=1}^n \sin k \vartheta \cdot \cos(n - k + 1) \vartheta = n \sin(n + 1) \vartheta$$

mit  $\vartheta = \arccos x$  überführen, welche Beziehung man leicht bestätigt.

#### *Berichtigung störender Druckfehler in Teil I:*

S. 293: In den beiden letzten Formeln muß es  $\sqrt{2} P_z$  heißen (statt  $2\sqrt{2} P_z$ ).  
S. 301: Fig. 5a, Text:  $Z_{\text{eff.}} = 3,28$  (statt 0,328).

S. 307: In Zeilen 6 und 7 von oben sollte es heißen: Reflex 111 etwa 18%, bei 220 keinerlei und bei 113 etwa 2% Beitrag zum gesamten Struktur faktor bringt.

Stuttgart, Institut für theoretische Physik der Technischen Hochschule.

(Eingegangen 15. Mai 1936)

## Über Dielektrizitätskonstanten von Elektrolytlösungen

Von Erich Fischer

(Mit 1 Figur)

### I.

Im folgenden soll die in einer früheren Arbeit<sup>1)</sup> mitgeteilte Untersuchung der DK. (Dielektrizitätskonstante) von Elektrolytlösungen (Salzen) durch Messungen an Säuren ergänzt und zugleich die Frage der Existenz eines Sättigungseffekts diskutiert werden. Bei sehr verdünnten Lösungen ( $c < 0,005 \text{ n}$ ) erschien in den letzten Jahren durch übereinstimmende Ergebnisse verschiedener Autoren [M. Wien<sup>2)</sup>, P. Wenk<sup>3)</sup>, W. Hackel<sup>4)</sup>, E. Fischer<sup>1)</sup>, M. Jezewski<sup>5)</sup>] als gesichert, daß bezüglich der DK. der Ionenwolkeneffekt nach Debye und Falkenhagen<sup>6)</sup> im Sinne einer DK.-Erhöhung maßgebend ist, daß dagegen eine Absättigung der Wasserdipole durch die Ionenfelder, die eine DK.-Erniedrigung proportional der Konzentration ergeben sollte, nur untergeordneten Einfluß haben kann. Bei höheren Konzentrationen (bis 0,1 n) halten dagegen neuerdings G. Fischer und W.-D. Schaffeld<sup>7)</sup> durch ihre Messungen nach der Fürthschen Kraftwirkungsmethode ( $\lambda = 1500 \text{ m}$ ) einen starken Sättigungseffekt für erwiesen, der den Debye-Falkenhageneffekt schließlich überwiegen soll. Die Verff. schreiben, daß sie mit meinen Ergebnissen ( $\lambda = 300 \text{ m}$ ) in Widerspruch stehen und dies auf Fehlerquellen bei meiner Meßmethode zurückführen. Dazu möchte ich folgendes bemerken: Meine Untersuchungen an NaCl erstrecken sich nur bis zu einer Konzentration von 0,003 n, dagegen haben die Verff. nur für höhere Konzentrationen ( $c > 0,005 \text{ n}$ ) DK.-Erniedrigungen relativ zu 0,001 n-Lösung gemessen und diese durch eine Formel  $\epsilon_e = \epsilon_0 (1 + \alpha \cdot \sqrt{c} - \beta \cdot c)$  ( $\alpha, \beta$  = empirische Konstanten) dargestellt; eine Extrapolation (mit  $\alpha = 0,95$ ,  $\beta = 1,45$  für NaCl) nach kleinen

- 1) E. Fischer, Phys. Ztschr. **36**, S. 585. 1935.
- 2) M. Wien, Ann. d. Phys. [5] **11**, S. 429. 1931.
- 3) P. Wenk, Ann. d. Phys. [5] **17**, S. 679. 1933.
- 4) W. Hackel, Phys. Ztschr. **36**, S. 220. 1935.
- 5) M. Jezewski, Phys. Ztschr. **37**, S. 52. 1936.
- 6) P. Debye u. H. Falkenhagen, Phys. Ztschr. **29**, S. 401. 1928.
- 7) G. Fischer u. W.-D. Schaffeld, Ann. d. Phys. [5] **25**, S. 450. 1936.

Konzentrationen ergibt sogar DK.-Erhöhungen ( $0,15\%$  für  $0,001\text{ n}$  und  $0,09\%$  für  $0,003\text{ n}$ ), die man mit den von mir bestimmten ( $0,15$  bzw.  $0,35\%$ ) als noch hinreichend in Einklang bezeichnen kann. Trotzdem ist auf diese Übereinstimmung kein großes Gewicht zu legen, da z. B. eine andere Auswahl der empirischen Konstanten ( $\alpha = 0,047$  entsprechend der Deby e-Falkenhagenschen Theorie und  $\beta = 1,0$ ), welche die Verff. ebentfalls als mit ihren experimentellen Befunden verträglich bezeichnen, für  $0,003\text{ n}$  bereits eine DK.-Erniedrigung ergibt. Die durch Extrapolation nach kleinen Konzentrationen erhaltenen Resultate der Verf. sind also ungenau und lassen einen kritischen Vergleich mit den Messungen anderer Autoren nicht zu.

Bei der durch die vermeintliche Diskrepanz veranlaßten Kritik meiner Meßmethode beziehen sich G. Fischer und W.-D. Schaffeld auf eine in meiner Arbeit enthaltene Bemerkung über den Flüssigkeitswiderstand, der die Leitfähigkeit des Elektrolyten ausgleich. Ich hatte es vorgezogen, die Flüssigkeit nicht auch in die angesetzte Kapillare hinaufzuziehen, die zum Ansaugen der Flüssigkeit diente und aus dem geerdeten Abschirmkasten des betreffenden Brückenzweiges hinausführte; denn sonst machte sich eine kleine Änderung der Kapazitätseinstellung bemerkbar, wahrscheinlich durch geringe Abstrahlung des herausragenden Flüssigkeitsfadens und verteilte Kapazität verursacht; doch zeigte diese Änderung nur geringe Abhängigkeit von der Konzentration, so daß auch Messungen ohne die stattgehabte Vorsicht (mit etwas größerer Fehlergrenze) einwandfrei gewesen wären. G. Fischer und W.-D. Schaffeld glauben, daß die beschriebene Erscheinung auf große Fehlermöglichkeiten hindeutet. Ich habe in dieser Richtung den Flüssigkeitswiderstand in der Art, wie er bei den Messungen benutzt wurde (ohne Füllung der herausragenden Kapillare), kritisch geprüft (Handempfindlichkeit des Endes, Bekleben mit geerdetem Staniolpapier) und keinen Fehlereinfluß gefunden. Übrigens hat u. a. gleichzeitig W. Hackel<sup>1)</sup> (M. Wiensche Schule) einen ähnlichen Flüssigkeitswiderstand mit kapillaren Zuleitungen bei seinen genauen DK.-Untersuchungen an Elektrolyten auch ohne die besondere Vorsicht benutzt und keinen Grund zu Bedenken gefunden. Nach den vielfältigen allgemeinen Erfahrungen dürften die benutzten Elektrolytwiderstände einwandfrei sein. Den prinzipiellen Fehler, der durch die Leitfähigkeit der Lösungen bedingt ist (Selbstinduktion des Parallelwiderstandes und der Zuleitungen) habe ich in meiner Arbeit in Betracht gezogen. Daß dadurch der Betrag aller Fehler in

1) W. Hackel, a. a. O.

richtiger Größe angegeben wurde, zeigen die im folgenden mitgeteilten Messungen an starken Säuren, die wegen ihrer hohen Leitfähigkeit zur Untersuchung des Fehlereinflusses besonders geeignet sind.

## II.

**DK.-Messungen an verdünnten Lösungen starker Säuren**

Es wurde die DK. von HCl- und  $H_2SO_4$ -Lösungen als Vertreter der 1- und 2-wertigen starken Säuren bis zur Konzentration 0,001 n mit der früher beschriebenen Hochfrequenzbrücke gemessen. Die erhaltenen DK.-Erhöhungen gegen Wasser sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt ( $t = 18^\circ C$ ,  $\lambda = 300 \text{ m}$ ); zum Vergleich sind die nach der Debye-Falkenhagenschen Theorie berechneten Werte angegeben.

**DK.-Erhöhungen in Promille**

Konzentration	HCl		$H_2SO_4$	
	beobachtet	theoretisch	beobachtet	theoretisch
0,0001 n	0,2	0,3	0,7	0,9
0,0004 n	0,7	0,9	2,1	2,5
0,001 n	3,2	1,5	5,2	4,1

Die 0,001 n-Lösung HCl oder  $H_2SO_4$  entspricht bezüglich der Leitfähigkeit einer NaCl-Lösung von fast 0,004 n, und für diese hatte ich früher einen Meßfehler von 1,5 ‰ abgeschätzt. Legt man für 0,001 n-HCl (oder  $H_2SO_4$ ) den theoretischen Wert der DK.-Erhöhung zugrunde (auch G. Fischer und W.-D. Schaffeld nehmen für 0,001 n eine DK.-Erhöhung an, die jedoch größer ist und wegen Extrapolation unsicher, vgl. unten), so ergibt der Vergleich mit den gemessenen Werten einen Fehler (im Sinne größerer DK.-Erhöhung) von 1,7 bzw. 1,1 ‰, der dem früher abgeschätzten durchaus entspricht. Gegen die Zugrundelegung des kleinen theoretischen Wertes von 1,5 ‰ für 0,001 n-HCl dürften wohl keine Bedenken bestehen; keinesfalls wird man für eine 0,001 n-Lösung eines 1-1 wertigen Elektrolyten einen DK.-Effekt anderer Größenordnung erwarten, so daß auch ohne die spezielle Annahme die Größenordnung der Fehlerabschätzung erhalten bleibt. Für die Messungen an 0,0001 n und 0,0004 n Säurelösungen ergibt die Übertragung der früheren Angaben Fehler von 0,3—0,5 ‰. Die gemessenen Werte stimmen also innerhalb dieser Fehlergrenzen mit den nach der Debye-Falkenhagenschen Theorie berechneten überein; der Unterschied der DK.-Effekte von HCl und  $H_2SO_4$

tritt entsprechend der Theorie deutlich hervor. Es erscheint also durch diese Untersuchungen, die sich wegen der starken Leitfähigkeit der Säuren auf sehr kleine Konzentrationen beschränken mußten, wenigstens der Beginn eines DK.-Anstiegs nach der Debye-Falkenhagenschen Theorie gesichert.

Die Figur gibt die Meßpunkte und die theoretischen DK.-Kurven (Abszisse  $\sqrt{c}$ ,  $c = \text{g-Äquiv./Liter}$ ) für HCl und  $\text{H}_2\text{SO}_4$  wieder und zugleich die Kurven von G. Fischer und W.-D. Schaffeld.

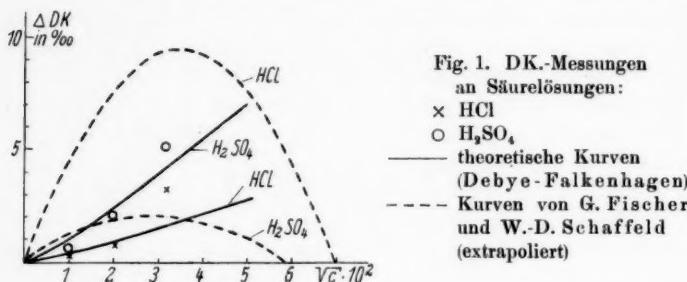


Fig. 1. DK.-Messungen  
an Säurelösungen:

- × HCl
- $\text{H}_2\text{SO}_4$
- theoretische Kurven  
(Debye-Falkenhagen)
- - - Kurven von G. Fischer  
und W.-D. Schaffeld  
(extrapoliert)

Die Darstellungen der Verff.  $\varepsilon_c = \varepsilon_0 (1 + 0,55 \cdot \sqrt{c} - 8,0 \cdot c)$  für HCl und  $\varepsilon_c = \varepsilon_0 (1 + 0,2 \cdot \sqrt{c} - 5,0 \cdot c)$  für  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (hier  $c = \text{molare Konzentration nach einer Berichtigung, vgl. unten}$ ) liefern für Konzentrationen bis 0,001 n durch Extrapolation zum Teil einen viel stärkeren Anstieg. Der Wurzelfaktor beträgt bei ihnen das 11- bzw. 2,8fache des nach der Debye-Falkenhagenschen Theorie berechneten. Bei 0,001 n HCl soll sich eine unverhältnismäßig große DK.-Erhöhung von 0,95 % ergeben, für  $\text{H}_2\text{SO}_4$  dagegen nur 0,20 %, also merkwürdigerweise für einen 1-1wertigen Elektrolyten ein größerer Effekt als für einen 1-2wertigen im Gegensatz zu jeder theoretischen Erwartung und zu meinen Messungen. Leider haben die Verff. den notwendigen Kontrollversuch, den angegebenen großen DK.-Unterschied von 0,75 % zwischen 0,001 n HCl und 0,001 n  $\text{H}_2\text{SO}_4$  wirklich festzustellen, nicht durchgeführt. Dagegen dürfte meine Messung bezüglich des DK.-Unterschieds, also als Relativmessung für zwei gleichleitende Lösungen, bei der sich die Fehler größtenteils kompensieren, besonders zuverlässig sein. Wegen der Unsicherheit der durch Extrapolation erhaltenen Resultate erscheint es als abwegig, etwaige Widersprüche gegen meine Ergebnisse Fehlerquellen meiner Meßmethode zuschreiben zu wollen, besonders nachdem durch die Messungen an Säuren die früher durchgeföhrte Fehlerabschätzung bestätigt werden konnte.

III.

Die Sacksche<sup>1)</sup> Theorie der Ionensättigung, durch welche G. Fischer und W.-D. Schaffeld ihre Meßergebnisse zu erklären suchen, gibt den Proportionalitätsfaktor für den linearen Abfall  $\beta = 3,0$  (für alle 1-1-wertigen Elektrolyte) wegen der Vernachlässigung der Wechselwirkung der Dipole (Assoziation) nur als Größenordnungswert an, vermag jedoch als charakteristisches Merkmal eine Abstufung der DK.-Effekte mit der 3/2ten Potenz der Ionenladung aufzustellen. Die aus den Messungen der Verff. folgenden Faktoren (1,0—1,5 für 1-1-wertige Salze; 8,0 für HCl; 5,0 für  $H_2SO_4$ ) liegen zwar in der Größenordnung der theoretischen; jedoch hat entgegen der Theorie HCl nicht ungefähr denselben Effekt wie die übrigen 1-1-wertigen Elektrolyte, sondern einen mehrfach größeren, und das Verhältnis der DK.-Änderungen von HCl und  $H_2SO_4$  ist der durch die Theorie geforderten Abstufung nach der Ionenwertigkeit entgegengesetzt. Auffällig ist, daß Salzsäure, die bei gleicher Konzentration viel stärker leitet als die 1-1-wertigen Salze, einen gegen die Salze bedeutend größeren Effekt zeigt derart, daß, in Abhängigkeit von der Leitfähigkeit betrachtet, die DK.-Änderungen etwa gleich sind.  $H_2SO_4$  fällt nach einer Berichtigung der Verff.<sup>2)</sup> allerdings nicht in die DK.-Leitfähigkeitskurve. Nach der Sackschen Theorie sollte der Sättigungseffekt in ziemlich weiten Grenzen vom Ionenradius, also von der Leitfähigkeit unabhängig und nur durch die Ionenladung bedingt sein. (Die früheren theoretischen Überlegungen von P. Walden<sup>3)</sup> und Mitarbeitern und O. Blüh<sup>4)</sup> stellen im Gegensatz zur Rechnung Sacks nur rohe qualitative Betrachtungen dar.) Zur Erklärung eines mir demnach möglich erscheinenden Fehlereinflusses der Leitfähigkeit bei den Messungen der Verff. kann man vielleicht an einen ballistischen Wärmeeffekt folgender Art denken: Da an den unter  $45^\circ$  gegen die Elektroden weisenden Enden des Ellipsoids sich die Feldlinien zusammendrängen, entstehen hier bei dem kurzzeitigen Anlegen des Feldes Gebiete großer Energiedichte; es ist möglich, daß die gegen die Umgebung große thermische Energie an den betreffenden Stellen in Art einer Radiometerwirkung einen Drehimpuls auf das Ellipsoid

1) H. Sack, Phys. Ztschr. **28**, S. 199. 1927.

2) Die Verff. teilen mir mit: Die Konzentrationen von  $H_2SO_4$  sind auf S. 464 oben im Text als äquivalent-normal bezeichnet, während in allen Tabellen und Formeln entgegen der Textangabe die molaren Konzentrationen eingesetzt worden sind.

3) P. Walden, H. Ulich u. O. Werner, Ztschr. f. phys. Chem. **116**, S. 261. 1925.

4) O. Blüh, Ztschr. f. Phys. **25**, S. 220. 1924.

ausübt, der, wie man ersehen kann, dem Ausschlag für eine nichtleitende Lösung entgegengesetzt wäre, also einen Abfall mit der Leitfähigkeit der Lösung erzeugen würde<sup>1)</sup>. Da über die Kinetik der Flüssigkeiten noch wenig bekannt ist, kann dieser Einwand jedoch nicht quantitativ formuliert werden. Jedenfalls bedürfen die DK.-Messungen nach der Ellipsoidmethode noch einer Klärung; vor allem müßten noch höherwertige Elektrolyte untersucht werden (hauptsächlich 2-2wertige Salze), um festzustellen, in welcher Art sich die Ionenwertigkeiten bemerkbar machen. Aus der von den Verff. gemessenen DK.-Erniedrigung bei 1-1-wertigen Elektrolyten kann ohne eine weitergehende Untersuchung des Einflusses der Ionenladungen eine Bestätigung der Sättigungstheorie nicht gefolgert werden.

Schließlich seien zur Theorie des Sättigungseffekts einige Bemerkungen gemacht. G. Fischer und W.-D. Schaffeld beschließen die Diskussion über meine Arbeit wie folgt: „Wenn seine Messungen der Debye-Falkenhagenschen Theorie entsprechen ohne Andeutung des Sackschen Effektes, so braucht das kein Beweis für die Richtigkeit der Messungen zu sein, da der Sack'sche Effekt unbedingt zu erwarten ist, wenn auch seine Größenordnung nicht sicher ist.“ Die darin u. a. enthaltene Behauptung, daß man den Sackschen Effekt (in merklicher Größe) unbedingt zu erwarten hat, ist nicht mehr aufrecht zu erhalten.

J. Malsch<sup>2)</sup> hat nämlich an Wasser die Dipolsättigung in hohen angelegten Feldern untersucht und gefunden, daß die Abnahme der DK. nur einen Bruchteil ( $\sim 1/130$ ) von dem Betrag ausmacht, den man nach der einfachen Dipoltheorie berechnet, welche auch Sack zur theoretischen Behandlung der Sättigung durch die Ionenfelder herangezogen hat. P. Debye<sup>3)</sup> hat nun die Theorie dadurch modifiziert, daß er die Dipole in Flüssigkeiten wie Wasser und Alkoholen nicht mehr als frei drehbar ansieht, sondern die gegenseitige Behinderung der Rotation berücksichtigt, für welche das Verhältnis der Molekularpolarisationen im dampfförmigen und im flüssigen Zustande ein Maß ist. Es ergibt sich dadurch derselbe Bruchteil, den auch Malsch experimentell von dem nach der alten Theorie berechneten Betrag der Sättigung bei Wasser gefunden hat. Die Debyeschen Überlegungen lassen sich offenbar auf die Sättigung durch die hohen Ionenfelder übertragen, und man hätte demnach nur einen

1) Auf diese Deutungsmöglichkeit machte mich freundl. herweise Herr Dr. A. Deubner aufmerksam.

2) J. Malsch, Phys. Ztschr. **30**, S. 827. 1929.

3) P. Debye, Phys. Ztschr. **36**, S. 100 u. 193. 1935.

( $\sim 1/130$ ) entsprechenden Bruchteil des von Sack auf Grund der einfachen Theorie berechneten Effektes zu erwarten, und dieser würde als DK.-Änderung nicht mehr meßbar sein. Der experimentelle Befund von Malsch und seine theoretische Deutung von Debye sprechen also für die DK.-Messungen an wäßrigen Elektrolytlösungen, die keine oder keine sichere Andeutung eines Sackschen Effektes gefunden haben, und gegen die von G. Fischer und W.-D. Schaffeld behauptete Bestätigung einer Sättigung in der von Sack berechneten Größenordnung. In Lösungsmitteln, in denen die Dipole noch als fast frei drehbar anzusehen sind, ist dagegen Sättigung nach der Sackschen Theorie zu erwarten. Es wäre interessant, dies experimentell zu verfolgen. Für wäßrige Lösungen ist der Reduktionsfaktor so klein ( $1/3500$  bzw.  $1/130$ ), daß es als geboten erscheint, die bei höheren Konzentrationen gefundenen Abweichungen von der Debye-Falkenhagenschen Theorie, die ja nur ein Grenzgesetz für kleine Konzentrationen darstellt, anderen Ursachen als einer Ionensättigung zuzuschreiben.

#### Zusammenfassung

Es wird über Messungen der DK. (Dielektrizitätskonstante) an verdünnten wäßrigen Lösungen starker Säuren ( $HCl$ ,  $H_2SO_4$ ) berichtet, die den Beginn eines DK.-Anstiegs entsprechend der Debye-Falkenhagenschen Theorie ergeben. Die in einer früheren Arbeit vorgenommene Abschätzung des Fehlereinflusses der Leitfähigkeit wird durch die Untersuchungen an den stark leitenden Säuren bestätigt, so daß die Meßmethode (Hochfrequenzbrücke) zur DK.-Bestimmung leitender Flüssigkeiten bei kleinen Konzentrationen einwandfrei erscheint.

In einer Diskussion über die DK.-Bestimmungen von G. Fischer und W.-D. Schaffeld werden folgende Gesichtspunkte herausgestellt:

1. Bei wäßrigen Elektrolytlösungen kleiner Konzentration (bis  $0,003$  bzw.  $0,005$  n) kann nach übereinstimmenden Ergebnissen verschiedener Autoren (M. Wien, P. Wenk, W. Hackel, E. Fischer, M. Jezewski) der Sättigungseffekt im Vergleich zum Debye-Falkenhagen-Effekt keine oder nur eine untergeordnete Rolle spielen.

2. Die bei höheren Konzentrationen von G. Fischer und W.-D. Schaffeld gemessenen und als Sättigungseffekt gedeuteten DK.-Erniedrigungen sind zwar mit den obigen Ergebnissen schwer in Einklang zu bringen, stehen jedoch wegen des verschiedenen

Konzentrationsbereiches nicht in direktem Widerspruch. Für eine Bestätigung der Sättigungstheorie erscheint noch eine Untersuchung des Einflusses der Ionenwertigkeiten notwendig.

3. Es wird darauf hingewiesen, daß experimentelle Untersuchungen an Wasser über Dipolsättigung in hohen Feldern (J. Malsch) und deren theoretische Deutung durch P. Debye für den Ionen-Dipol-Sättigungseffekt nur einen nicht meßbar kleinen Bruchteil des von H. Sack berechneten Wertes erwarten lassen. Demnach sind Abweichungen von der Debye-Falkenhagenschen Theorie bei höheren Konzentrationen wahrscheinlich durch andere Ursachen als durch Ionensättigung im Sinne der bisherigen Theorie zu erklären.

Berlin, 1. Physikalisches Institut der Universität.

(Eingegangen 18. Mai 1936)

---

*Anmerkung bei der Korrektur:*

Neue während der Drucklegung in Ann. d. Phys. [5] 26. S. 495. 1936 veröffentlichte Messungen von Th. Lin mittels der Kraftwirkungsmethode sind bei Berücksichtigung der Fehlergrenze mit meinen (bis zu  $c = 0,003 \text{ n}$  bzw.  $0,001 \text{ n}$  ausgeführten) Untersuchungen an NaCl und HCl in Einklang, ebenfalls bezüglich NaCl mit denen von G. Fischer und W.-D. Schaffeld, bestätigen jedoch nicht die von diesen Autoren gefundenen DK-Erniedrigungen an NaJ und HCl. (Die aus Fig. 5a gezogene Deutung einer geringen DK-Erniedrigung für NaCl entgegen dem Befund bei NaJ, LiCl, HCl erscheint mir bei der starken Streuung der Meßpunkte etwas willkürlich.) Eindeutig ist eine DK-Erhöhung an MgSO<sub>4</sub>, qualitativ der Debye-Falkenhagenschen Theorie entsprechend. Th. Lin erwägt zur Deutung seiner Ergebnisse auch eine geringe Ionensättigung, betont jedoch ebenfalls, daß die Sättigungstheorie auf sehr unsicheren Annahmen beruht (vgl. meine Bemerkungen oben), was wohl auch für den vermuteten Frequenzeffekt der Sättigung der Fall ist.

(Eingegangen 26. Juni 1936)

**Die photographische Wirkung langsamer Protonen**  
**Von R. Kollath**

(Aus dem Forschungsinstitut der AEG.)

(Mit 15 Figuren)

Langsame positive Ionen wurden bisher ausschließlich durch ihre Ladung nachgewiesen. Diese an sich sehr brauchbare Methode versagt aber in manchen Fällen, z. B. wenn man sich in einem bestimmten Zeitpunkt ein Bild von der räumlichen Gesamtverteilung eines Bündels positiver Ionen machen will. In solchen Fällen wäre ein photographischer Nachweis erwünscht, doch ist über die Schwärzung von photographischen Platten durch langsame positive Ionen bisher noch nichts bekannt. In der vorliegenden Arbeit wird mit der Untersuchung der photographischen Wirksamkeit langsamer *Protonen* ein erster Beitrag zu dieser Frage geliefert. Entsprechend dem eben Gesagten liegt das Ziel der Arbeit weniger in der Untersuchung der photographischen Vorgänge in der Plattsenschicht als in der zahlenmäßigen Kenntnis der Empfindlichkeit von photographischen Platten gegenüber langsamem Protonen verschiedener Energie. Wenn trotzdem im folgenden eine ziemlich eingehende Untersuchung der Gesamterscheinungen notwendig wurde, so lag das in erster Linie an einer bereits in den Vorversuchen auftretenden prinzipiellen Schwierigkeit, die offenbar nicht nur für langsame Protonen, sondern für langsame positive Ionen überhaupt charakteristisch ist. Ihre restlose Klarstellung war erforderlich, bevor mit der quantitativen Festlegung der photographischen Wirksamkeit langsamer Protonen von 30—1000 Volt Energie die eigentliche Fragestellung der Arbeit beantwortet werden konnte.

**Experimentelle Gesamtanordnung**

Die Versuchsanordnung ist in Fig. 1 dargestellt. Nach einer bereits früher benutzten Methode<sup>1)</sup> werden durch Beschiebung mit Elektronen vom Glühdraht *G1* die Protonen an einer Lithiumfläche *Li* ausgelöst und treten, durch geeignete Felder beschleunigt,

1) C. Ramsauer, R. Kollath u. D. Lilienthal, Ann. d. Phys. [5] 8, S. 702. 1931.

nach Durchlaufen der Blende 1 in das Magnetfeld  $M$  eines Dempsterschen Massenspektrographen ein, in welchem der Protonenstrahl einen Halbkreis durchläuft. Die isolierten Blenden 3 und 4 dienen zur Weiterbeschleunigung der Protonen bei Versuchen mit höheren Protonenenergien; Blende 5 soll die Ausdehnung des Schwärzungsfleckes auf der photographischen Platte begrenzen. Der Protonenstrahl tritt dann durch die Blende 6 in den Faradaykäfig  $K$  ein, dessen Aufladung mit einem Elektrometer  $E$  gemessen werden kann. Die in Fig. 1 schraffiert gezeichnete photographische Platte liegt in kurzen Abstand unter der Blende 5 in einem später noch genauer zu beschreibenden Schlitten  $Sch$  (vgl. Fig. 7) und kann zu einem beliebigen Zeitpunkt durch Verschiebung des Schlittens<sup>1)</sup> mit Hilfe eines

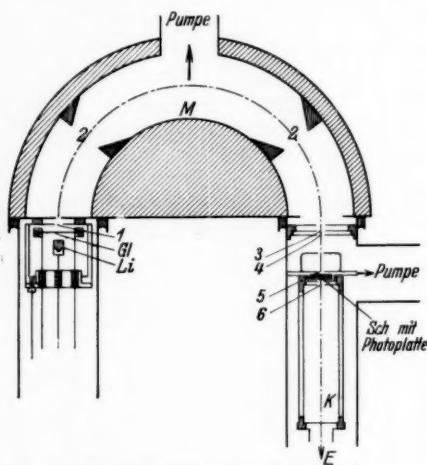


Fig. 1. Versuchsanordnung (schematisch)

Drehschliffs vor die Öffnung der Blende 5 gebracht werden. Zwischen je zwei Platten ist in dem Schlitten eine genügend breite Öffnung ausgestanzt, die den Protonenstrahl frei passieren lässt, wenn sie vor Blende 5 gebracht wird. Auf diese Weise lässt sich die Protonenintensität vor und nach der Belichtung, und durch Mittelung aus diesen beiden Werten die Protonenintensität während der Belichtung bestimmen, was bei zeitlich konstanten Protonenströmen, wie sie durch die Lithiummethode geliefert werden, unbedenklich ist. Bei kurzen Belichtungszeiten kann ferner während der Verschiebung des Schlittens der Protonenstrom durch Ausschalten des Magnetfeldes unterbrochen werden.

Um gestreutes Tageslicht am Eintritt in den Magneten über den oberen Pumpweg in Fig. 1 zu hindern, wurden die Zuleitungsrohre auf eine längere Strecke mit schwarzem Stoff abgewickelt. Schwieriger war es, das Licht des Glühdrahtes von der Protonenerzeugungsseite her zu beseitigen, das anfangs durch mehrfache

1) In Fig. 1 senkrecht zur Zeichenebene.

Reflexionen bis auf die Photoplatte gelangte. Es wurden geeignete Blenden 2 angebracht (vgl. Fig. 1) und der ganze innere Teil des Magneten außerdem beruht. Danach war auch bei längerer Belichtung unter extremen Bedingungen eine Schwärzung der Platten durch Glühdrahtlicht nicht mehr festzustellen.

#### Vorversuche mit verschiedenen Platten und Filmen

Die ersten orientierenden Bestrahlungen von verschiedenen handelsüblichen Platten mit Protonen zeigten erstens, daß Protonen und Elektronen von einigen Hundert Volt Energie größtenteils gleiche Schwärzung hervorrufen. Damit war sichergestellt, daß die Arbeit mit nach der „Lithiummethode“ hergestellten Protonenstrahlen durchführbar war, deren Intensität zwar ziemlich begrenzt ist, die aber anderen Methoden, besonders in bezug auf Einheitlichkeit der Protonenenergie, überlegen ist. Zweitens zeigten

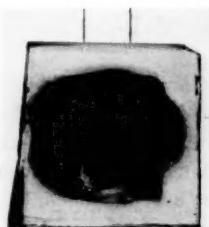


Fig. 2a. Hofbildung  
bei Belichtung mit Protonen

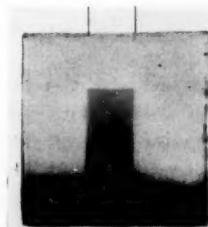


Fig. 2b. Keine Hofbildung  
bei Belichtung mit Elektronen

diese Vorversuche bereits eine unerwartete Schwierigkeit: die entwickelte Platte (Fig. 2a) zeigt neben dem in seiner Breite der Öffnung der Blende 5 entsprechenden mittleren Schwärzungsfleck (Breite der Blende 5 in Fig. 2 oben durch Striche angegeben!) eine schmale Zone um diesen Bereich herum, die praktisch überhaupt nicht geschwärzt ist, worauf dann eine plötzlich stark einsetzende, nach außen hin abklingende Schwärzung folgt. Bei einer Bestrahlung mit Elektronen tritt diese Erscheinung bekanntlich nicht auf, was hier noch durch einen speziellen Versuch unter gleichen Bedingungen kontrolliert wurde [Fig. 2b<sup>1)</sup>].

Die experimentelle Klärstellung dieses Effektes lieferten die folgenden Versuche:

1) Die Gesamtschwärzung des unteren Plattenrandes in Fig. 2b hat mit der Elektronenbestrahlung nichts zu tun, sondern ist auf zu langes Lagern der benutzten Platte zurückzuführen.

*Aufnahmen auf Röntgenzahnfilm.* Die Höfe waren ebenfalls in etwa gleichem Aussehen vorhanden; es handelt sich also bei diesem Effekt nicht um Lichtreflexion an der Glasplatte.

*Aufnahmen auf blanken Kupferplatten.* Diese zeigten nach Entwicklung in Joddampf<sup>1)</sup> die Erscheinung nicht. Fig. 3 ist eine Photographie von vier solchen Kupferplatten nach der Entwicklung



Fig. 3. Kupferplatten nach Entwicklung in Joddampf.  
1: nicht bestrahlt, 2 und 3: mit Protonen bestrahlt, 4: mit Elektronen bestrahlt unter geeignetem Reflexionswinkel, für den die belichtete Stelle sich gut abhebt:

Die erste Platte von links ist unbestrahlt, die zweite und dritte sind durch Bestrahlung mit Protonen, die vierte (allerdings viel länger exponierte) durch Bestrahlung mit Elektronen erhalten. Die scharfe Abgrenzung der bestrahlten Stellen, die in gleicher Weise für Elektronen- und Protonenbestrahlung auftritt, zeigt das Nichtvorhandensein der oben erwähnten Höfe<sup>2).</sup>

*Aufnahmen mit einem feinen Drahtnetz über der photographischen Platte.* Fig. 4 zeigt das Raster des Netzes abgebildet; der geschwärzte Bereich entspricht im wesentlichen der geometrisch zu erwartenden Bildbreite: auch bei diesem Versuch ist also die Hofbildung fortgefallen.

*Aufnahmen mit Schumannplatten.* Die (gelatinearmen) Schumannplatten, die größtenteils von der Agfa bezogen, zum Teil auch selbst hergestellt wurden, zeigten erheblich geringere Hofbildung als die bisher benutzten gewöhnlichen Gelatineplatten. Unter anderen Aufnahmen wurde bei ziemlich starker Protonenbestrahlung das in Fig. 5 gezeigte Bild erhalten. Neben einer leichten Verbreiterung der geometrisch zu erwartenden Schwärzung sieht man von der mit Protonen beschossenen Bildmitte strahlenförmige Schwärzungsgebilde ausgehen, die im einzelnen noch Verästelungen

1) Carr, Phys. Rev. **33**, S. 1968. 1929.

2) Weitere Angaben über die Art der Einwirkung von Protonen und Elektronen auf Kupferplatten sowie über die Empfindlichkeit dieser Nachweismethode enthalten die Meßergebnisse.

aufweisen, wie die genauere Betrachtung der Originalplatte unter der Lupe deutlich zeigt. Es handelt sich hier offenbar um positive Lichtenbergsche Figuren, wie sie z. B. durch Aufsetzen eines positiven Pols auf eine photographische Platte erhalten werden<sup>1)</sup>.

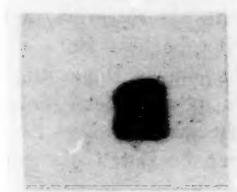


Fig. 4. Keine Hofbildung,  
wenn Drahtnetz  
auf photographischer Schicht



Fig. 5. Positive Lichtenbergsche  
Figur bei Bestrahlung  
einer Schumannplatte mit Protonen

*Aufnahme mit Schumannschichten auf Metallunterlage.* Es wurden dann Schumannplatten auf verschiedenen Metallen (Zn, Al, Cu, Ag) selbst hergestellt. Hierbei reagierten, wie zu erwarten, die drei erstgenannten unedleren Metalle mit der aufgegossenen Bromsilberschicht, was schnelle Zerstörung ihrer photographischen Eigenschaften zur Folge hatte. Auf massiven Silberplatten ergaben sich dagegen brauchbare Schumannschichten<sup>2)</sup>. Die Schwärzung solcher Platten lässt sich im reflektierten Licht ebenso gut sichtbar machen, wie die Schwärzung von Schichten auf Glasplatten im durchgehenden Licht<sup>3)</sup>. Die so hergestellten Schumannschichten auf Silberunterlage zeigten auch bei kräftiger Bestrahlung keine Hofbildung, sondern einen der Blendenöffnung entsprechenden scharfen Schwärzungsfleck (Fig. 6).



Fig. 6. Schwärzungsfleck durch  
Protonen auf einer massiven  
Silberplatte als Unterlage für die  
Schumannschicht

1) Vgl. z. B. Handb. d. Exp.-Phys. X. S. 309. 1930.

2) Im Gegensatz zu Schumannschichten auf Glasplatten, die ohne Schwierigkeit mehrere Monate aufbewahrt werden können, scheint die Haltbarkeit der Schichten auf Silberunterlage nicht so groß zu sein; jedenfalls waren nach  $2\frac{1}{2}$  Monaten verschiedene dieser Platten wegen Schleierbildung nicht mehr brauchbar.

3) Über die Ausmessung der Schwärzung dieser Platten im reflektierten Licht vgl. die Photometerbesprechung auf S. 714.

Aus den eben aufgezählten Versuchsergebnissen können wir schließen: *Die Hofbildung wird durch positive Aufladung der photographischen Schicht hervorgerufen, die den nachfolgenden Teilchen den Zugang zu dem eigentlich zu schwärzenden Plattenteil erschwert bzw. ihn ganz verhindert.* Da bei langsamem Elektronen diese Erscheinung nicht auftritt, muß man schließen, daß der Ausgleich der negativen Ladung im Fall auftreffender Elektronen nicht durch die Leitfähigkeit der photographischen Schicht bewirkt wird (weil der Ausgleich der positiven Ladung dann in gleichem Maße erfolgen müßte), sondern durch einen anderen Mechanismus. Die auftreffenden Elektronen lösen Teilchen gleichen Ladungsvorzeichens (Sekundärelektronen) an der photographischen Schicht aus, die wegen der negativen Aufladung der photographischen Schicht durch die primären Elektronen die Schicht leicht verlassen und die negative Ladung auf diese Weise wegführen können. Die Protonen dagegen können anscheinend keine Teilchen gleichen Ladungsvorzeichens (positive Ionen irgendwelcher Art und Energie) in genügender Zahl an der photographischen Schicht auslösen, so daß in diesem Fall für die Wegführung überschüssiger Ladung nur die anscheinend recht geringe Leitfähigkeit der photographischen Schicht übrig bleibt, woraus dann die positive Aufladung der bestrahlten Plattenstelle resultiert<sup>1)</sup>.

Unter Voraussetzung der Richtigkeit dieser Überlegungen wird es sich bei dem vorliegenden Aufladungseffekt um eine mit dem photographischen Nachweis von positiven Ionen verbundene allgemeine Erscheinung handeln. Die weitere Verfolgung dieser Gedankengänge gestattet auch eine qualitative Erklärung für die Entstehung der Höfe und der schwärzungsfreien Zonen durch Abschätzen der Aufladungsgeschwindigkeit der photographischen Schicht für die vorgegebenen Versuchsbedingungen und durch Abschätzen der Ablenkungswirkung dieses aufgeladenen Teils der photographischen Platte auf die nachfolgenden Protonen. Daß diese Aufladungserscheinungen bei *schnellen* positiven Ionen (z. B. bei Kanalstrahl- oder massenspektrographischen Untersuchungen) bisher nicht beobachtet worden sind, wird zum Teil darauf zurückzuführen sein, daß bei den dabei verwendeten hohen Energien schon so viel kleinere Ionenmengen zur Schwärzung der photographischen Platte

1) Die hier gezogene Folgerung über nur geringe Auslösung von positiver Sekundärstrahlung durch langsame Protonen (bzw. deren Reflexion) an der photographischen Schicht stimmt mit dem Verhalten langsamer Protonen gegenüber Messing- und Rußflächen gut überein. Vgl. C. Ramsauer und R. Kollath, Ann. d. Phys. [5] 16. S. 560. 1933.

ausreichen, daß durch sie keine der Strahlenergie vergleichbare Aufladungspotentiale auf der Schicht sich ausbilden können.

**Endgültige Anordnung der photographischen Platten unter Berücksichtigung der Aufladungerscheinung**

Nach Klarstellung der Ursachen für die Hofbildung stand der Behandlung der eigentlichen Frage nach der photographischen Wirksamkeit langsamer Protonen, bei Benutzung von auf Silber gegossenen Schumannschichten, prinzipiell nichts mehr im Wege; doch hätte die Benutzung solcher Platten in experimenteller Beziehung eine merkliche Belastung dargestellt. Die nächste Aufgabe bestand daher darin, die Plattenanordnung in der Versuchsapparatur

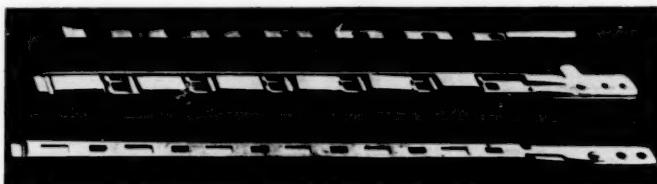


Fig. 7. Photographie des geöffneten und geschlossenen Plattenhalters („Schlitten“)



Fig. 8. Beispiele für Schwärzungsflecke auf Schumannplatten

so abzuändern, daß sich auch bei Benutzung von auf Glas gegossenen, also z. B. käuflichen Schumannplatten, ein nach Ausdehnung und Gleichmäßigkeit gut definierter Schwärzungsfleck ergab. Die Benutzung von Drahtnetzen über der photographischen Schicht mußte deshalb ausscheiden, weil das Raster des Netzes sich auf der Platte abbildet und dadurch die quantitative Photometrierung zu sehr erschwert wird. Es wurde schließlich die in Fig. 7 genauer dargestellte Form des Schlittens gewählt: Die Schicht wird hier auf allen Seiten in wenigen Millimetern Abstand vom geometrisch definierten Schwärzungsfleck durch ein geerdetes Metallblech berührt, wodurch eine genügende Ableitung der sich ansammelnden La-

dungen gewährleistet ist, wie die so erhaltenen, gut definierten Schwärzungsflecke zeigen (Fig. 8).

Die Photoplatten wurden aus den üblichen  $9 \times 12$  cm-Platten auf etwa  $10 \times 20$  mm Größe mit einer Vorrichtung geschnitten, die auf die leichte Verletzbarkeit der Schumannschicht Rücksicht nimmt. Sie wurden in 1:20 verdünntem, üblichem Agfa-Metol-Hydrochinonentwickler bei  $16^\circ$  entwickelt, die Entwicklungszeit betrug im allgemeinen 2 Min., variierte aber in einigen Versuchsreihen zwischen 1 und 4 Min. Diejenige Entwicklungszeit, nach der eine unbefllichtete Platte noch gerade als klar bezeichnet werden konnte, war nämlich für verschiedene  $9 \times 12$  cm-Platten nicht ganz einheitlich. Zusammengehörige Reihen von Aufnahmen wurden aus der gleichen  $9 \times 12$  cm-Platte geschnitten und in möglichst gleicher Weise behandelt.

#### **Einzelheiten zur Auswertung des experimentellen Materials**

*Die Photometereinrichtung*, die zur Ausmessung der Photoplatten diente, wurde entsprechend der schematischen Fig. 9 zusammengestellt. Die Beleuchtungslampe (1) ist eine bei bestimmter Spannung brennende Niedervoltglühlampe. Der Spalt (2) von 0,3 mm Breite und 1 mm Höhe blendet einen feinen Lichtstrahl für die Photo-

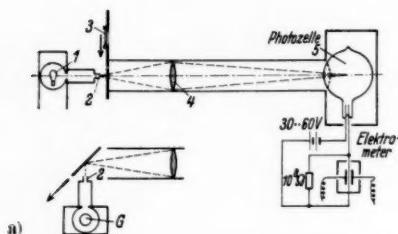


Fig. 9. Photometeranordnung

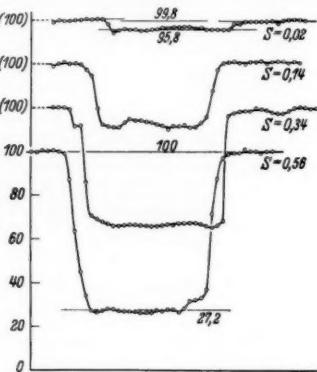


Fig. 10. Beispiele für Photometerkurven der durch Protonenstrahlen geschwärzten Schumannplatten

metrierung aus. Die Photoplatte (3), die auf einem beweglichen Schlitten angeordnet ist, wird in kleinen Schritten von  $\frac{1}{4}$  mm an dem Spalt (2) vorbeigezogen. Das Licht, das durch die Schumannschicht hindurchgegangen oder an der Schicht zerstreut ist, wird durch eine Linse (4) auf die dahinterliegende Photozelle (5) gesammelt. Die Photozelle ist eine Cäsium-Vakuumzelle, die mit

40 Volt Hilfsspannung betrieben wurde. Der Photostrom wird mit einem Elektrometer durch die Spannungsdifferenz an den Enden eines hochohmigen Ableitungswiderstandes gemessen. Einige auf diese Weise erhaltene Photometerkurven sind in Fig. 10 wiedergegeben: Neben solchen Platten, auf denen die Schwärzung über die ganze Ausdehnung des Schwärzungsflecks konstant ist, treten auch Platten mit merklichen Schwärzungsunterschieden auf, die durch ungleichmäßige Bestrahlung der Begrenzungsblende mit Protonen bedingt sind.

Einige Platten wurden zur Kontrolle mit dem Zeiss-schen Registrierphotometer der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt nachphotometriert. Fig. 11 zeigt die genügende Übereinstimmung einer solchen PTR.-Photometerkurve (—) mit unseren Schwärzungsmessungen ( $\times \times \times$ ), ferner sind in Tab. 1 für 6 Platten mit verschiedener Schwärzung die Schwärzungswerte zusammengestellt, die sich nach der Photometerkurve der PTR. und derjenigen von uns ergeben. Unsere Werte zeigen durchweg eine Abweichung nach kleineren Schwärzungen; diese Abweichung beträgt aber nur wenige Prozent und ist bis zu Schwärzungen von 0,3—0,4 prozentual konstant, so daß bis zu diesen Schwärzungen die hier benutzte Photometereinrichtung quantitativ brauchbar ist.

Fig. 11. Photometerkurve eines durch Protonenbestrahlung erzeugten Schwärzungsflecks in seiner Längsrichtung  
Übersetzungsvorhältnis 10 : 1).

—: Photometerkurve des Zeiss-schen Registrierphotometers der Phys.-Techn. Reichsanstalt  
 $\times \times \times$ : Meßpunkte mit der für diese Arbeit benutzten Photometeranordnung



Tabelle 1

Auswertung von 6 Platten verschiedener Schwärzung nach Photometerkurven  
a) der oben beschriebenen Einrichtung, b) des Registrierphotometers der PTR.

Bezeichnung der Platte	$\bar{S}_{\text{FI}}$ nach Photometrierung im Forsch.-Inst.	$\bar{S}_{\text{PTR}}$ nach PTR.- Photometrierung	$\frac{\bar{S}_{\text{FI}}}{\bar{S}_{\text{PTR}}}$ in %
5 q	0,04 <sub>1</sub>	0,04 <sub>4</sub>	93
2/5	0,14 <sub>8</sub>	0,15 <sub>7</sub>	94
5 w	0,27 <sub>4</sub>	0,28 <sub>6</sub>	96
2 r	0,33 <sub>1</sub>	0,35 <sub>8</sub>	93
2 x	0,62	0,73	85
4 c	1,74	> 2,2	< 79

Die Photometrierung von Schumannschichten auf Silberunterlagen kann, wie Probeversuche mit der in Fig. 9a schematisch angedeuteten Anordnung ergaben, in der Weise vorgenommen werden, daß ein Lichtstrahl an der Platte unter  $45^\circ$  reflektiert und

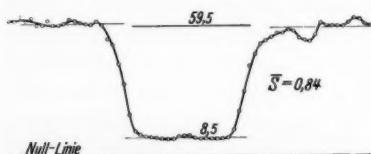


Fig. 12. Photometerkurve einer durch Protonenbestrahlung geschwärzten Schumannschicht auf massiver Silberunterlage in Reflexionsstellung (vgl. Fig. 9a)

Schwärzungen mit den in Durchsicht gemessenen auch quantitativ übereinstimmen, wurde nicht näher untersucht.

Die wirksame Protonenstromdichte ergibt sich als Quotient aus dem gesamten Protonenstrom, der für die Plattenschwärzung zur Verfügung steht, und der Größe des Schwärzungsflecks auf der photographischen Platte; die Länge dieses Schwärzungsflecks wurde den Photometerkurven entnommen, die Breite direkt ausgemessen. Die Bestimmung der Größe des Schwärzungsflecks bringt, teils wegen der nicht vollständigen Ausleuchtung der Begrenzungsblende, teils auch wegen Fleckverbreiterungen infolge von Aufladungerscheinungen, eine gewisse Unsicherheit in die Auswertung hinein, während die Protonenstrom-, sowie die Schwärzungsmessung genauer sind.

Die Schwankungen bei der Auswertung einer Serie von sechs mit gleichen Protonenmengen bestrahlten und in gleicher Weise behandelten Platten sind merklich größer (Tab. 2), als man erwarten

Tabelle 2  
Reproduzierbarkeit der absoluten Schwärzung  
auf 6 möglichst gleich behandelten Platten

Plattenbezeichnung	Protonenmenge pro $\text{cm}^2$ in $10^{-10}$ Coul	Belichtungszeit in Sek.	Geschwärzte Fläche in $\text{cm}^2$	Mittlere Schwärzung $\bar{S}$	$(\bar{S}/\text{Coul}) \times 10^8$ (Empfindlichkeit)
6 o	33,5	21	10,3	0,09	0,27
6 p	36,6	19	9,4	0,07	0,19
6 q	39,0	17	9,2	0,10	0,26
6 r	42,3	18	8,4	0,10	0,24
6 s	35,3	20	9,6	0,07	0,20
6 t	36,8	22	9,6	0,07	0,19

sollte. Der Grund für diese Abweichungen liegt wahrscheinlich in erster Linie bei der Inhomogenität der Photoschicht, die bei der äußerst geringen Eindringtiefe dieser langsamten Protonen besonders ins Gewicht fällt. Immerhin reicht die Reproduzierbarkeit der Messung zur Festlegung der Schwärzungskurve und der Empfindlichkeit als Funktion der Protonenenergie aus, wie die folgenden Versuchsergebnisse zeigen werden.

Erheblich größere Abweichungen in der absoluten Schwärzungsmessung treten dagegen auf, wenn man sonst gleich behandelte Platten, die verschiedenen Serien der Belichtung und Entwicklung zugehören, vergleichen will. Dies ist neben den noch größer werdenden Unterschieden in der Zusammensetzung der Schicht wohl vor allem darauf zurückzuführen, daß die auf der Platte erhaltene Schwärzung mit der Entwicklungszeit stark ansteigt und anschließend eine Schleierbildung der Platte eintritt, ohne daß vorher eine definierte Beendigung des Entwicklungsvorganges erkennbar wird. So ergaben sich nach 2, 3, 4 Min. Entwicklungszeit für sonst gleich behandelte Platten folgende Relativwerte für  $S/\text{Coul/cm}^2$ : 7, 23, 46 noch ohne wesentliche Schleierbildung, bei einer anderen Reihe nach 2, 4, 5 Min. die Relativwerte: 7, 55, 77 mit bereits merklicher Schleierbildung der dritten Platte.

#### Versuchsergebnisse

**Reziprozitätsgesetz.** Es wurde zunächst nachgeprüft, ob es bei gleicher eingestrahlter Protonenmenge gleichgültig ist, in welcher Zeit die Einstrahlung erfolgt, d. h., ob die Schwärzung nur eine Funktion des Produktes  $(I \cdot t)$  ist und damit das sogenannte Reziprozitätsgesetz gilt. Die Resultate dieser für einige Protonenenergien in Tab. 3 zusammengestellten Meßreihen ergeben innerhalb der vorhandenen Meßgenauigkeit und innerhalb des untersuchten Intensitätsbereichs die Gültigkeit des  $(I \cdot t)$ -Gesetzes. Protonen bis

Tabelle 3

Gültigkeit des Reziprozitätsgesetzes für Protonen verschiedener Energie

500 Volt	Schwärzung für gleiche Protonenmenge } (rel.)	1,35	1,00	1,03	0,82	0,96	0,92	—	—
	Einstrahlungszeit in Sek.	840	110	70	18	8	4	—	—
156 Volt	Schwärzung für gleiche Protonenmenge } (rel.)	1,01	1,24	0,77	0,67	0,73	1,00	1,01	1,05
	Einstrahlungszeit in Sek.	450	210	120	90	45	22	7,5	3,8
110 Volt	Schwärzung für gleiche Protonenmenge } (rel.)	1,00	0,94	1,04	0,93	1,18	0,92	—	—
	Einstrahlungszeit in Sek.	455	255	100	48	18	10	—	—

zu 100 Volt Energie abwärts zeigen also in dieser Beziehung das gleiche Verhalten wie andere Korpuskularstrahlen. Ob das Gesetz auch unterhalb 100 Volt Gültigkeit behält, konnte wegen der begrenzten Intensität der hier benutzten Protonenquelle nicht untersucht werden.

*Schwärzungskurven.* Fig. 13 zeigt einige Beispiele für „Schwärzungskurven“, die den Zusammenhang der aufgestrahlten Protonenmenge mit der durch sie hervorgerufenen Schwärzung angeben. Die Schwärzung ist anfangs der auftreffenden Protonenmenge proportional und biegt bei größeren Schwärzungen zu kleineren Werten

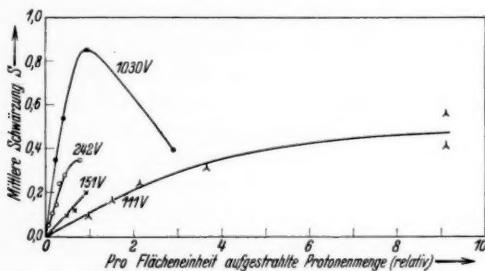


Fig. 13. Schwärzungskurven von Schumannplatten durch Protonen verschiedener Energie.

1030 Volt: ●; 242 Volt: ○; 151 Volt: ×; 111 Volt: Y

ab. Eine typische Solarisationserscheinung zeigt die Schwärzungskurve für 1030 Volt Protonenenergie, bei der die Schwärzung nach Überschreiten eines Maximums wieder bis zu kleinen Werten abfällt; im Gegensatz dazu steigt die 111 Volt-Kurve bis zum letzten Meßpunkt, der weit außerhalb der Darstellung in Fig. 13 bei der Abszisse 40 liegen würde, immer noch langsam an. Der zunächst lineare Anstieg der Schwärzung mit der aufgestrahlten Protonenmenge erlaubt innerhalb des Schwärzungsbereichs bis etwa  $S = 0,3$  ohne weiteres einen Vergleich der Plattenempfindlichkeit bei verschiedenen Schwärzungen. Auch in dieser Beziehung liegen also die Verhältnisse für Protonen von einigen Hundert Volt Energie ebenso wie bei anderen Korpuskularstrahlen.

Andeutungen für Abweichungen von dem linearen Anfangsverlauf der Schwärzungskurven wurden dagegen unterhalb 100 Volt gefunden: die Schwärzungskurven bei den kleinsten hier untersuchten Protonenenergien zeigten eine deutliche Tendenz zu stärker als linear ansteigender Schwärzung. Eine quantitative Sicherstellung

dieses Resultats war bei der Schwierigkeit des Arbeitens mit diesen langsamen Protonen nicht zu erzielen.

*Zur Art der Einwirkung der Protonen auf die photographische Schicht.* Dem Protonenstrahl ausgesetzte Röntgenzahnfilme, die bekanntlich auf beiden Seiten des Celluloidträgers je eine photographische Schicht tragen, zeigten nach der Entwicklung auch auf der dem Protonenstrahl abgewandten Seite eine deutliche Schwärzung, die in ihrer Form mit dem Schwärzungsbild auf der Vorderseite der Schicht übereinstimmte. Die Protonen konnten den Celluloidträger sicher nicht durchdringen, das Versuchsergebnis beweist demnach, daß durch die Protonen beim Auftreffen auf die Schicht auf der Vorderseite des Films Wellenstrahlung ausgelöst worden ist, die zur Schwärzung der rückseitigen Schicht geführt hat. In welchem Maße die Erzeugung von Wellenstrahlung am Zustandekommen der gesamten Schwärzung beteiligt ist, läßt sich nach diesen qualitativen Versuchen nicht entscheiden. Wegen der geringen Eindringtiefe der Protonen in die Schicht wird man aber annehmen, daß besonders bei kleinsten Protonenenergien nur ein kleiner Teil der Bromsilberkeime der Schicht durch direkte Stoßwirkung geschwärzt werden kann, daß also die Schwärzung zu einem merklichen Teil erst sekundär über die Erzeugung von Wellenstrahlung entsteht.

*Relative photographische Wirksamkeit als Funktion der Protonenenergie (Plattenempfindlichkeit).* Vergleichbare Daten über die relative Empfindlichkeit<sup>1)</sup> bei verschiedenen Protonenenergien können zunächst nur aus einer und derselben Meßreihe (6 Platten) erhalten werden (vgl. den Abschnitt über Auswertung auf S. 714). Mehrere solcher Meßreihen lassen sich dadurch untereinander verbinden, daß sie sämtlich die Empfindlichkeit bei einer bestimmten Energie als Bezugspunkt enthalten, der für alle Meßreihen willkürlich gleich gesetzt wird. Eine so erhaltene Kurve der relativen Empfindlichkeit von Schumannplatten gegenüber Protonen (Bezugspunkt bei 350 Volt) zeigt Fig. 14, wobei die befriedigende Festlegung der Empfindlichkeitskurve auf diesem Wege nachträglich die Anwendbarkeit der Bezugspunktmethode rechtfertigt. Mit Verkleinerung der Protonenenergie von 1000 Volt abwärts nimmt die photographische Wirksamkeit der Protonen zunächst langsam, nach einem verhältnismäßig scharfen Knick bei 325 Volt schnell und schließlich unterhalb 100 Volt wieder langsamer ab. Sie bleibt bis 50 Volt herab noch nachweisbar von 0 verschieden für die

1) Unter „Plattenempfindlichkeit“ kann natürlich nur die sogenannte Anfangsempfindlichkeit verstanden werden, da nur für kleine Schwärzungen die Schwärzungskurven linear verlaufen.

Intensitäten, die sich mit der benutzten Protonenquelle erreichen lassen. Unterhalb 50 Volt wurden keine Schwärzungen mehr erhalten, die bei 30 und 40 Volt in Fig. 14 angegebenen Punkte ( $\times \times \times$ ) sind daher als obere Grenzen für die photographische Wirksamkeit bei diesen Protonenenergien aufzufassen.

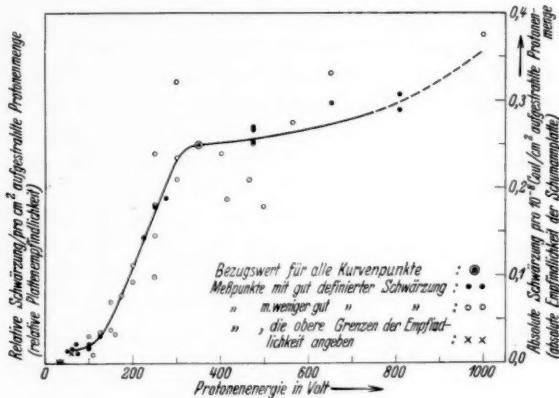


Fig. 14. Relative Empfindlichkeit der Schumannplatte gegenüber langsamem Protonen (Bezugs punkt bei 350 Volt)

*Die absolute Empfindlichkeit von Photoplatten gegenüber langsamem Protonen.* Die absolute Empfindlichkeit (Schwärzung pro Coulomb/cm<sup>2</sup>) der Schumannplatten war aus den weiter oben ausführlich auseinander gesetzten Gründen für verschiedene durchgemessene Plattenserien außerordentlich verschieden, die äußersten Werte streuten bis um eine Zehnerpotenz; trotzdem soll hier aus einer größeren Anzahl von Messungen ein mittlerer Absolutwert der Empfindlichkeit festgelegt werden: Für 350 Volt Protonenenergie lagen von 24 Absolutwerten 5 unterhalb  $0,15 \cdot 10^8$ , 4 oberhalb  $0,3 \cdot 10^8$  und 13 zwischen  $0,15$  und  $0,30 \cdot 10^8$ . Wir können demnach die durchschnittliche Absolumentempfindlichkeit der Schumannplatte gegenüber Protonen von 350 Volt Energie zu etwa

$$E = 0,25 \cdot 10^8 \text{ pro Coulomb/cm}^2$$

angeben und gewinnen damit für die in Fig. 14 wiedergegebene Empfindlichkeitskurve den rechts in Fig. 14 angegebenen Absolutmaßstab.

Die absoluten Empfindlichkeiten von Gelatineplatten liegen schätzungsweise 1—2 Zehnerpotenzen tiefer, doch lassen sich hier

Zahlenwerte wegen der oben beschriebenen Aufladungserscheinungen und des damit verbundenen undefinierten Schwärzungsflecks nicht angeben.

Es mögen zur Vervollständigung noch einige Angaben über Kupferplatten als Nachweismittel für Protonen folgen. Die Wirkung der Bestrahlung einer Kupferplatte mit Elektronen äußert sich bekanntlich, wie auch Fig. 3 (Platte 4) zeigt, darin, daß die vorher blanke Kupferfläche an den bestrahlten Stellen bei der Entwicklung in Joddampf nicht angegriffen wird, sondern blank bleibt, und sich infolgedessen durch besseres Reflexionsvermögen von der Umgebung abhebt. Gerade umgekehrt wirkt die Bestrahlung von Kupferplatten mit Protonen, wie die Betrachtung der Platten 2 und 3 in Fig. 3 zeigt: die mit Protonen beschossenen Stellen werden durch den Joddampf schneller angegriffen als die unbeschossenen Teile, so daß die beschossene Stelle sich jetzt matt von der noch wenig angegriffenen, ziemlich blanken Umgebung abhebt. Die Empfindlichkeit der Kupferplatten ist gegenüber Protonen von 1200 Volt größer als gegenüber Elektronen derselben Energie, wie der Vergleich der Daten in Tab. 4

Tabelle 4  
Empfindlichkeit von blanken Kupferplatten gegenüber Protonen  
und gegenüber Elektronen

	1	2	3	4
	Platten-Nr.	Teilchenmenge in Coul./cm <sup>2</sup>	Teileindichte in Amp./cm <sup>2</sup>	Resultat der Bestrahlung
Protonen	20/3	$2 \cdot 10^{-5}$	$3,7 \cdot 10^{-8}$	schwach positiv
	21/11	$6,1 \cdot 10^{-5}$	$2,2 \cdot 10^{-8}$	negativ
	23/1	$3,3 \cdot 10^{-5}$	$5,5 \cdot 10^{-8}$	positiv
	23/3	$1,4 \cdot 10^{-5}$ $+ 3,1 \cdot 10^{-5}$	$2,35 \cdot 10^{-8}$ $5,2 \cdot 10^{-8}$	positiv
	23/7	$5 \cdot 10^{-5}$ $+ 6 \cdot 10^{-5}$	$8,2 \cdot 10^{-8}$ $10 \cdot 10^{-8}$	positiv
	25/9	$3,7 \cdot 10^{-5}$	$6,2 \cdot 10^{-8}$	negativ
Elektronen	25/11	$44 \cdot 10^{-5}$	$74 \cdot 10^{-8}$	schwach positiv

zeigt. Die Angabe der aufgestrahlten Menge allein scheint aber die Empfindlichkeit noch nicht eindeutig festzulegen, da nach Spalte 3 von Tab. 4 anscheinend eine gewisse Mindeststromdichte der Protonen von etwa  $3 \cdot 10^{-8}$  Amp./cm<sup>2</sup> notwendig ist, um den Nachweis auf Kupferplatten zu ermöglichen. Die entsprechenden Stromdichten für Elektronen weisen ebenfalls auf größere Empfindlichkeit der Kupferplatten gegenüber Protonen als gegenüber Elektronen hin. Nach der Art

der Einwirkung der Protonen auf die Kupferplatten muß man annehmen, daß die Protonen beim Auftreffen auf die Kupferplatte festgehalten werden und daß die sich bildende Wasserstoffhaut die Einwirkung des Joddampfes auf die Kupferoberfläche erleichtert.

#### Vergleich der photographischen Wirksamkeit von Protonen und von Elektronen auf Schumannplatten

Bei den hier zu besprechenden photographischen Prozessen handelt es sich hauptsächlich um solche Wechselwirkungen zwischen den auftreffenden Teilchen und der Photoschicht, bei denen die Energie der auftreffenden Teilchen eine bevorzugte Rolle spielt.

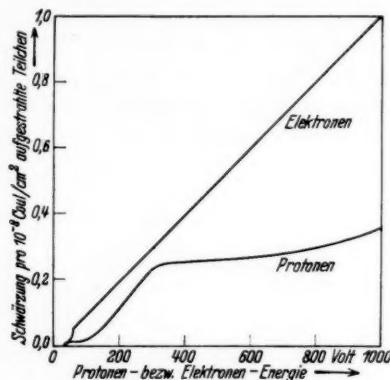


Fig. 15. Vergleich der Empfindlichkeit der Schumannplatten für Protonen und für Elektronen als Funktion der Energie

Zwecks Vergleichs der Wirkung von Protonen und Elektronen wird man demnach die Empfindlichkeit über der Protonen- bzw. Elektronenenergie auftragen: Fig. 15 enthält neben der Protonenempfindlichkeitskurve aus Fig. 14 die von Weidner<sup>1)</sup> angegebene Empfindlichkeitskurve von Schumannplatten gegenüber Elektronen; beide Kurven sind in ihrer absoluten Höhe durch die Absolutbestimmung je eines Punktes festgelegt. Während die Empfindlichkeit der Schumannplatte gegenüber Elektronen oberhalb 60 Volt mit der Elektronenenergie linear ansteigt, zeigt die Protonenkurve einen ähnlichen linearen Teil nur zwischen 100 und 300 Volt; oberhalb 300 Volt bleibt die Protonenkurve in steigendem Maße unter

1) M. Weidner, Ann. d. Phys. [5] 12. S. 239. 1932.

der Elektronenkurve zurück. Ob die Ausbildung von „Stufen“ in den beiden Empfindlichkeitskurven, für Elektronen bei 60 und 35 Volt, für Protonen bei 325 und etwa 45 Volt, in irgendeinem inneren Zusammenhang steht, läßt sich bei der Begrenztheit des vorliegenden Materials nicht entscheiden; hierzu müßten die Messungen auf höhere Protonenenergien und wenn möglich, auf verschiedene Ionenarten ausgedehnt werden.

Neben dem Vergleich der beiderseitigen Form der Empfindlichkeitskurven sei auch auf die absolute Größe der Empfindlichkeit hingewiesen: Protonen und Elektronen von z. B. 300 Volt Energie schwärzen die Schumannplatte in gleicher Weise; dasselbe gilt auch von Protonen und Elektronen von je 50 Volt Energie. Dieses Resultat ist trotz der in beiden Fällen gleichen, für den photographischen Primärprozeß zur Verfügung stehenden Energie recht überraschend, wenn man die Verschiedenartigkeit der beiden Teilchen bezüglich ihrer Masse und ihres Ladungsvorzeichens bedenkt und berücksichtigt, daß beim Proton auch noch chemische Wirkungen hinzukommen können.

#### Zusammenfassung

1. Es wird eine Versuchsanordnung beschrieben, mit der die Einwirkung von langsamem Protonen (30—1000 Volt) auf photographische Platten untersucht wird. Die Protonen werden nach der früher beschriebenen „Lithiummethode“ erzeugt.

2. Vorversuche mit verschiedenen Gelatineplatten und Filmen ergaben das unerwartete Resultat, daß der Schwärzungsfleck rings um den von Protonen getroffenen Plattenteil herum einen starken Schwärzungshof aufwies. Die genauere Untersuchung zeigte, daß diese Höfe zurückzuführen sind auf die Ablenkung der Protonen aus ihrer ursprünglichen Richtung infolge der positiven Aufladung der Plattenschicht durch die zuerst ankommenden Protonen. Die gelatinearmen Schumannschichten auf Metallunterlage (Silber), die für diesen Zweck besonders hergestellt wurden, zeigen die Erscheinung der Aufladung nicht.

3. Unter Vermeidung der Hofbildung durch geeignete Plattenanordnung wird die Einwirkung von Protonen auf Schumannplatten genauer untersucht:

a) Das Reziprozitätsgesetz wird innerhalb des untersuchten Bereichs gültig gefunden.

b) Die Schwärzung steigt mit der aufgestrahlten Protonenmenge bei nicht zu großen Schwärzungen linear an; Abweichungen hiervon scheinen unterhalb 100 Volt Protonenenergie aufzutreten.

- c) Es wird gezeigt, daß beim Auftreffen der Protonen auf die photographische Schicht Wellenstrahlung erzeugt wird.
- d) Die relative Empfindlichkeit der Schumannplatte gegenüber Protonen wird zwischen 30 und 1000 Volt Protonenenergie festgelegt.
- e) Die absolute Empfindlichkeit ist für verschiedene Schumannplatten zum Teil stark verschieden und wird daher für 350 Volt aus einer größeren Anzahl von Messungen gemittelt. Es wird ferner die Absolutempfindlichkeit von Gelatineplatten und von Kupferplatten gegenüber Protonen großenordnungsmäßig angegeben.
- f) Die photographische Wirksamkeit von Protonen für Schumannplatten wird mit derjenigen von Elektronen verglichen. Bemerkenswert ist hierbei besonders die etwa gleich große Absolutempfindlichkeit von Schumannplatten gegenüber langsamem Protonen und langsamem Elektronen gleicher Energie.

(Eingegangen 30. April 1936)

**Über den äußeren Photoeffekt  
an durch Kathodenstrahlen verfärbten  
Alkalihalogeniden<sup>1)</sup>**

**Von Erik Asmus**

(Mit 14 Figuren)

**Übersicht**

In den im Nachstehenden beschriebenen Versuchen wurden einige Alkalihalogenide durch Beschießung mit Kathodenstrahlen verfärbt und der an die Verfärbung gebundene äußere Photoeffekt durch sichtbares Licht untersucht.

Ein solcher äußerer Photoeffekt im sichtbaren Gebiet wurde zuerst im Jahre 1896 von Elster und Geitel<sup>2)</sup> beobachtet: es wurde festgestellt, daß der Photoeffekt sich mit der Verfärbung einstellt und mit der Entfärbung des Salzes wieder verschwindet.

1926 und 1927 untersuchten Lukirsky, Gudris und Kulikowa<sup>3)</sup> den äußeren Photoeffekt an farblosen und durch Röntgenlicht vorbestrahlten pulverförmigen Alkalihalogeniden im Schwebekondensator nach der Methode von E. Meyer und W. Gerlach<sup>5).</sup> Sie fanden eine Verschiebung der langwelligen Grenze des Photoeffektes der unbestrahlten Kriställchen (etwa 200 m $\mu$ ) um etwa 10% nach längeren Wellen durch Vorbestrahlung mit Röntgenlicht. Ein sehr stark verfärbtes NaCl hatte eine langwellige Grenze zwischen 400 und 500 m $\mu$ .

Tartakowsky<sup>6)</sup> beschoss die Oberflächen von Kristallen mit Elektronen von 5—100 Volt; er fand dann einen Photoeffekt mit einer langwigen Grenze zwischen 302 und 313 m $\mu$ .

Versuche von Klaphecke<sup>7)</sup> über den äußeren Photoeffekt von PbCl<sub>2</sub> und CdJ<sub>2</sub> bei Belichtung des Salzes mit ultraviolettem Licht

1) Angenommen als Dissertation von der philos. Fakultät II. Sekt. der Univ. München am 2. 12. 1935.

2) J. Elster u. H. Geitel, Ann. d. Phys. **59**, S. 487. 1896.

3) P. Lukirsky, N. Gudris u. L. Kulikowa, Ztschr. f. Phys. **37**, S. 308. 1926.

4) N. Gudris u. L. Kulikowa, Ztschr. f. Phys. **45**, S. 801. 1927.

5) E. Meyer u. W. Gerlach, Ann. d. Phys. **45**, S. 177. 1914.

6) P. Tartakowsky, Ztschr. f. Phys. **58**, S. 394. 1929.

7) J. Klaphecke, Ztschr. f. Phys. **67**, S. 478. 1931.

allein und bei *gleichzeitiger* Belichtung mit ultraviolettem und sichtbarem Licht zeigten, daß die Salze erst durch Bestrahlung mit UV für sichtbares Licht empfindlich werden und, daß der bei Belichtung mit ultraviolettem Licht fließende Photostrom durch kurzdauernde langwellige Belichtung gesteigert werden kann. Klaphecke weist darauf hin, daß diese Erscheinung analog der Phosphoreszenz ist.

Fleischmann<sup>1)</sup> untersucht den äußeren Photoeffekt an Alkalihalogeniden — speziell KBr — nach Bestrahlung mit Ultraviolet: er findet keine ausgesprochene langwellige Grenze für den äußeren Photoeffekt.

Diese Arbeiten befassen sich nicht eigentlich mit der Frage, welchem Zustand die Photoelektronen entstammen. Aus der Art der Beschreibung der Versuchsergebnisse kann man aber folgern, daß Elster und Geitel der Ansicht sind, die beobachteten Photoelektronen würden an den Farbzentren abgelöst. Nach einem von Tartakowsky<sup>2)</sup> aufgestellten Termschema für den NaCl-Kristall liegt jedoch das Niveau der Farbzentren so tief, daß es unmöglich sein sollte, mit langwelligem Licht von diesem Niveau aus Photoelektronen abzulösen. Die nachstehend beschriebenen Versuche zeigen, daß die bei Bestrahlung mit sichtbarem Licht an verfärbten Alkalihalogeniden beobachteten Photoelektronen nicht dem Farbzentrenniveau entstammen, sondern einem neuen sich erst während der Belichtung ausbildenden energiereicheren Niveau, das wir zum Unterschied von den Pohlschen „angeregten Zentren  $F'$ “ mit  $F^*$  bezeichnen werden.

## 2. Beschreibung der Apparatur

Die nachstehend beschriebenen Versuche wurden mit der Apparatur Fig. 1 gemacht.

Unter einem Rezipienten  $R$  befand sich ein Schutzringkondensator  $C$ ; seine untere Platte konnte in ihrem mittleren Teil ein Schälchen  $S$  mit der zu untersuchenden Probe aufnehmen, den mittleren Teil der oberen Kondensatorplatte bildete ein Drahtnetz  $N$ , welches mittels eines Schwenkmechanismus aufgeklappt werden konnte. Mittels derselben Vorrichtung konnte eine Elektrode  $E$  über den Kondensator so gebracht werden, daß, wenn das Netz aufgeklappt war, die von ihr ausgehenden Kathodenstrahlen durch die Öffnung in der oberen Kondensatorplatte auf die Probe trafen; bei heruntergeklapptem Netz war  $E$  seitwärts ausgeschwenkt, so daß von oben durch das Netz hindurch das Licht auf die Probe fallen konnte.

1) R. Fleischmann, Ztschr. f. Phys. **84**. S. 717. 1933.

2) P. Tartakowsky, Ztschr. f. Phys. **90**. S. 504. 1934.

Das Netz, freischwebend im Schutzzring gehalten und durch Bernstein hoch isoliert, war ebenso wie die untere Kondensatorplatte und das Schälchen zur Vermeidung eines störenden Photoeffektes aus Eisen hergestellt. Ein Blechgehäuse um den Rezipienten hielt von der Probe störendes Licht ab und diente als elektrostatischer Schutz. Die für die Kathodenstrahlerzeugung nötige Spannung lieferte ein Funkeninduktor, dessen Sekundärklemmen an  $E$  und der unteren Kondensatorplatte lagen. Der Photostrom wurde durch Aufladung eines Paschen'schen Quadrantenelektrometers gemessen, welches mit dem Netzteil der oberen Kondensatorplatte verbunden war. Da wegen der Schiffe und Kittungen ein Arbeiten im höchsten Vakuum ausgeschlossen war, die beobachteten Effekte aber in dem Druckgebiet von  $7 \cdot 10^{-2}$  bis etwa  $10^{-4}$  mm unverändert auftraten, wurde zur Untersuchung des Photoeffektes ein Druck von der Größenordnung  $1 - 10^{-2}$  mm gewählt; die schwachen Photoströme wurden dann durch Stoßionisation im Kondensator so weit verstärkt, daß sie bequem meßbar wurden; ihre Größenordnung war  $10^{-12}$  Amp. Als Lichtquelle diente eine konstant gehaltene 50 kerzige Langfadenlampe, die sich in einem Abstand von etwa 75 cm über der Probe befand. Zur Messung in bestimmten Wellenlängenbezirken wurden zwischen Lichtquelle und Salzprobe Schott'sche Farbfilter eingeschaltet.

### 3. Versuchsergebnisse

Wird ein Alkalihalogenid in Pulverform (Schichtdicke von der Größenordnung  $10^{-2}$  mm) mit Kathodenstrahlen verfärbt, so tritt nach der Verfärbung ein Photoeffekt im sichtbaren Licht auf, während unverfärbte Pulver niemals einen solchen zeigten. Dieser

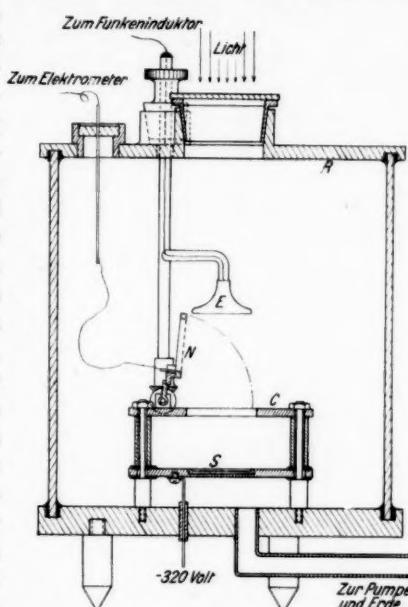


Fig. 1. Meßapparatur

Photostrom bleibt bei gleichbleibender Belichtung zeitlich nicht konstant. Meist stieg der Strom zuerst an, um dann langsam wieder zu fallen.

Er ist stets proportional der eingestrahlten Lichtintensität Fig. 2; die Intensitätsänderung (bis 1:20) wurde mittels eines rotierenden Sektors vorgenommen. Da der Photostrom sich aber zeitlich langsam veränderte, mußte jede Messung mit verkleinerter Intensität zwischen zwei Messungen mit voller Intensität zur Kontrolle eingeschlossen werden.

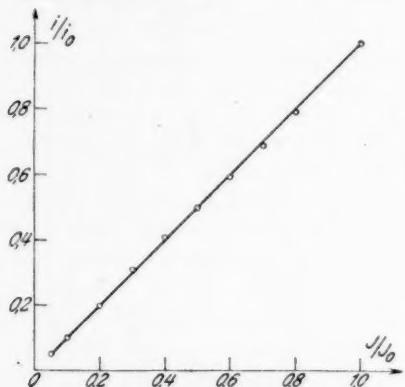


Fig. 2.  $i$  Strom bei der Intensität  $J$ ;  $i_0$  Strom bei der ungeschwächten Intensität  $J_0$

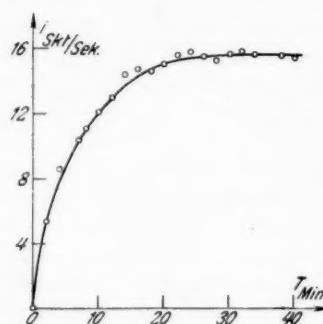


Fig. 3. Zeitliche Änderung des Stromes bei Dauerbelichtung

Zur Aufklärung der Ursachen der *zeitlichen Änderung des Photostromes* wurden folgende Versuche durchgeführt. Die Verfärbung der Alkalihalogenide wurde in vollkommener Dunkelheit<sup>1)</sup> vorgenommen, die verfärbten Salze blieben bis zum Beginn der Photostrommessung im Dunkeln. Fällt dann zum erstenmal nach der Verfärbung sichtbares Licht auf die Probe, so beobachtet man zunächst gar keinen, oder nur einen äußerst schwachen Photostrom, der erst unter der Wirkung des Lichtes ansteigt.

Vom Beginn der Messung an liegt an dem Meßkondensator dauernd eine beschleunigende Spannung (bei den meisten Versuchen – 320 Volt), das Salz wird dauernd durch ein Farbfilter hindurch belichtet. In Abständen von 2–5 Min. wird der Photostrom gemessen (Stopptzeiten etwa 10 Sek.). Das Ergebnis eines solchen Versuches zeigt Fig. 3. Der Strom durch eine Erstbelichtung steigt

1) Natürlich entsteht bei der Kathodenstrahlverfärbung im Gasraum ultraviolettes Licht und eine Fluoreszenzstrahlung des Salzes.

stets zunächst an, erreicht einen Maximalwert, um dann wieder langsam abzufallen. Die Stärke dieses Abfalls war bei NaCl geringer, als bei KCl. Da das NaCl farbbeständiger als das KCl war (die verfärbten Alkalihalogenide entfärben sich sowohl im Dunkeln, als auch verstärkt bei Belichtung), so liegt es nahe, für den Abfall nach Erreichung des Maximums die irreversible Zerstörung der Farbzentren verantwortlich zu machen. Erfolgt die Belichtung erst längere Zeit nach der Verfärbung, so ist der Photostrom wegen der gleichen irreversiblen Zerstörung der Zentren kleiner. Ein Abfall des Stromes wegen Ausbildung einer Polarisation dürfte wegen der schwachen Ströme kaum in Frage kommen; auch konnte beim Erden des Kondensators kein Depolarisationsstrom umgekehrten Vorzeichens beobachtet werden.

Der Versuch verläuft qualitativ genau so, wenn das verfärbte Salz im feldfreien Raum belichtet wird und die Spannung nur für die kurze Zeitspanne der Strommessung angelegt wird.

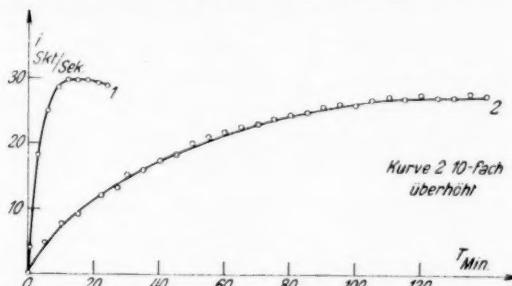


Fig. 4. Abhängigkeit des zeitlichen Stromanstieges von der Belichtungsintensität

Derselbe Versuch mit geringer Lichtintensität liefert ein wesentlich langsameres Ansteigen des Stromes (Fig. 4). Das erregende Licht (Filter Schott VG 1, Erregung ohne Feld) ist bei Kurve 2 durch Graufilter etwa im Verhältnis 12:1 gegenüber Kurve 1 geschwächt.

Die Eigenschaft, den Photostrom von einem kleinen zu einem großen Wert ansteigen zu lassen, kommt nicht bloß einer bestimmten Farbe zu. Solche Anregungsversuche wurden mit den verschiedensten Bezirken des sichtbaren Spektralgebietes vorgenommen.

Wird ein verfärbtes Salz so lange belichtet, bis der maximale Gleichgewichtswert für den Photostrom erreicht wird, und dann mehrere Stunden im Dunkeln gehalten, dann erhält man, wenn man nach der Dunkelpause mit gleicher Farbe und Intensität weiter belichtet, den zeitlichen Stromverlauf der Fig. 5. (KCl): nach einer

Dunkelpause von 16,5 Std. ist der Anfangsstrom kleiner als der letzte Stromwert vor der Dunkelpause. Der Strom steigt zeitlich an, erreicht einen Maximalwert, der aber geringer ist als der Maximalwert vor der Dunkelpause, und fällt dann wieder ab.

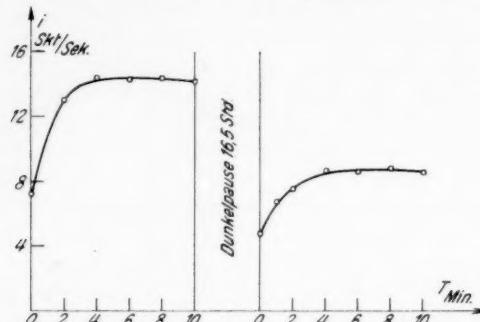


Fig. 5. Einfluß einer längeren Dunkelpause auf die Strom-Zeit-Kurve

Wird ein verfärbtes Salz zunächst unter einem Filter (z. B. grün) einige Zeit bestrahlt und dann unter einem anderen Filter (z. B. rot), dann tritt beim Farbwechsel zunächst ein Sprung des Photostromes auf einen neuen Wert ein; dieser Wert bleibt aber nicht erhalten, sondern er verändert sich mit der Zeit: er kann an-

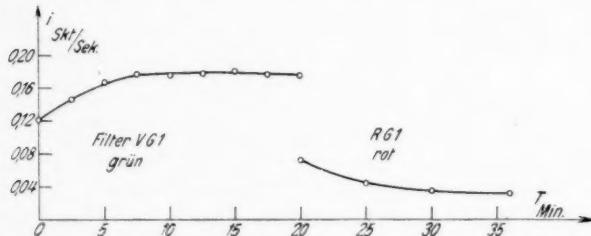


Fig. 6. Verhalten der Strom-Zeit-Kurve bei Änderung der Farbe des eingestrahlten Lichtes

steigen, er kann auch abfallen. Ob der Strom nach dem Farbwechsel und dem damit verbundenen Stromsprung steigt oder fällt, hängt nicht davon ab, ob der Sprung zu kleineren oder größeren Stromwerten erfolgte. So z. B. ist bei KCl der Strom bei Rotbelichtung (Filter RG 1) kleiner als der während einer vorausgegangenen Grünbelichtung (Filter VG 1) und dabei zeitlich fallend (Fig. 6); fallend ist auch ein auf eine Grünbelichtung folgender Photostrom, der unter der Wirkung blauen Lichtes (Filter BG 4)

zustande kommt, obwohl der Blaustrom einen größeren Absolutwert hat als der Grünstrom. (Fig. 7). Folgt z. B. bei NaCl eine Blaubelichtung (Filter BG 4) auf eine Grün- (Filter VG 1) oder Gelbbelichtung (Filter OG 1), so ist der Blaustrom, obwohl absolut genommen um etwa eine Zehnerpotenz stärker als der Grün- oder Gelbstrom, doch nach dem Sprung beim Farbwechsel zeitlich ansteigend.

Wie man schon aus diesen Beispielen sieht, kommt einer bestimmten Belichtung nicht eine eindeutige zeitliche Veränderung (steigend oder fallend) des zugeordneten Photostromes zu. Bei jeder Belichtung können zeitlich fallende oder steigende Ströme auftreten.

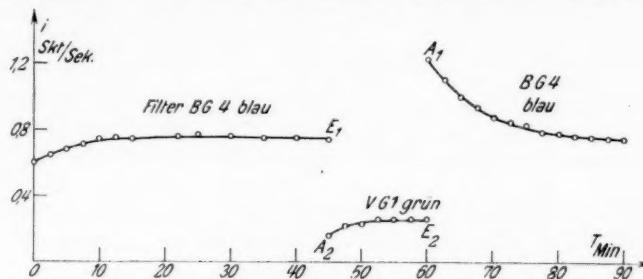


Fig. 7. Strom-Zeit-Kurve bei zweimaligem Farbwechsel des eingestrahlten Lichtes

Ob der Strom steigend oder fallend ist, hängt nicht von dem Absolutwert des Stromes ab, sondern nur von der Farbe der vorausgegangenen Belichtung. So ist z. B. bei NaCl ein Grünstrom stets fallend, wenn er auf einen bis zum Maximum angestiegenen Blaustrom folgt; er ist aber stets steigend, wenn er auf eine Gelb- oder Rotbelichtung folgt.

Wechselt man während einer Beobachtung die Belichtungsfarben nicht einmal, sondern zweimal, beobachtet man also z. B. in der Reihenfolge: Blaustrom, Grünstrom, Blaustrom, so erhält man das Kurvenbild in Fig. 7. Der letztheobachtete Wert des Blaustromes  $E_1$  ist geringer als der erste Blaustromwert  $A_1$  nach der Grünbelichtung. Diese Steigerung im Verhältnis  $A_1 : E_1$  ist eine Folge des AnwachSENS des Stromes während der Grünbelichtung von dem Anfangswert  $A_2$  auf den Endwert  $E_2$ . Das Verhältnis  $A_1 : E_1$  ist innerhalb der Versuchsgenauigkeit gleich dem Verhältnis  $E_2 : A_2$ . Der durch die Grünbelichtung gesteigerte Blaustrom fällt zunächst rasch auf den Wert  $E_1$  (bei sehr farbeständigen Salzen) oder auf einen etwas kleineren Wert (wenn die irreversible Zerstörung der Farbzentren während der Versuchsdauer merklich ist), um dann

langsam weiter zu fallen. Für eine solche Steigerung eines einer bestimmten Farbe zugeordneten Photostromes durch eine Zwischenbelichtung ist es nicht notwendig, daß bei ihr der Gleichgewichtswert erreicht war. Die einem bestimmten Farbgebiet zugeordnete

Strom-Zeit-Kurve kann zu einem beliebigen Zeitpunkt durch die Zwischenbelichtung unterbrochen werden; es ist stets

$$A_1 : E_1 = E_2 : A_2.$$

Fig. 8 zeigt ein Beispiel eines solchen Versuches.

Es folgt hieraus folgende Regel: beobachtet man eine einer bestimmten Farbelichtung 1 zugeordnete Strom-Zeit-Kurve bis zum Gleichgewichtswert, schaltet dann eine andersfarbige Zwischenbelichtung 2 ein, um dann wieder zur Belichtung 1 zurückzukehren,

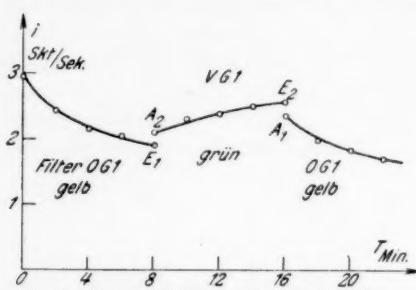


Fig. 8. Strom-Zeit-Kurve bei zweimaligem Farbwechsel des eingestrahlten Lichtes

zum Gleichgewichtswert, schaltet dann eine andersfarbige Zwischenbelichtung 2 ein, um dann wieder zur Belichtung 1 zurückzukehren,

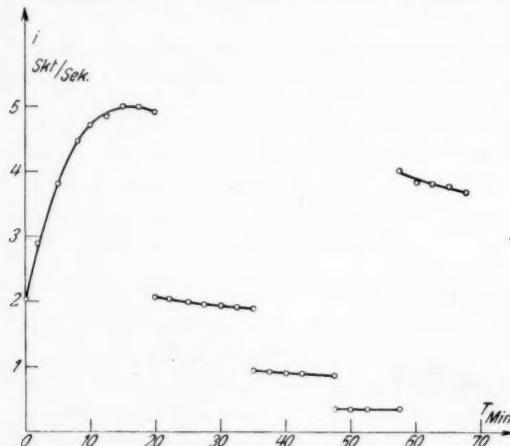


Fig. 9. Verhalten der Strom-Zeit-Kurve bei Intensitätswechsel.  
Meßlicht grün, gelb oder rot

dann ist stets der zweite Teil der zur Farbe 1 gehörenden Strom-Zeit-Kurve fallend, wenn der Strom während der Zwischenbelichtung anstieg und umgekehrt.

Wird ein verfärbtes Alkalihalogenid unter Zwischenschaltung irgend eines Filters bis zur Erreichung des Gleichgewichtes (oder

ein wenig länger) bestrahlt und nun die Intensität durch ein Graufilter geschwächt, so sinkt der Photostrom momentan im Verhältnis der Intensitätsschwächung, um dann langsam wegen der irreversiblen Zerstörung der Farbzentren weiter zu sinken; bei weiterer Schwächung der Intensität wiederholt sich das Spiel. Läßt man nun wieder die volle Intensität wirken, so erfolgt ein momentaner Stromsprung zu großen Werten, jedoch steigt jetzt der Strom nicht mehr zeitlich an, sondern fällt vom erstbeobachteten Wert langsam weiter. Die Fig. 9 zeigt als Beispiel das beschriebene Verhalten des Photostromes einer KCl-Probe bei einer Belichtung unter dem grünen Filter VG 1. Genau dasselbe Bild erhält man, wenn man den Versuch mit kleinen Intensitäten beginnt und die Intensitäten nach Erreichung des Gleichgewichtes steigert. Entsprechende Kurven erhält man auch bei Belichtung mit gelbem oder rotem Licht.

Bestrahlt man aber eine Salzprobe unter dem blauen Filter BG 4 unter Zwischenschaltung eines Graufilters bis zum Gleichgewicht und erhöht dann die Intensität durch Wegnehmen des Graufilters um eine Zehnerpotenz, so steigt der Strom zunächst an; die maximale Steigerung betrug bei den Versuchen etwa 10%. Vergleiche Fig. 10.

#### 4. Deutung der Versuche

Die im vorstehenden beschriebenen Versuche lassen sich deuten, wenn man annimmt, daß nicht das Farbzentrum selbst für den beobachteten äußeren Photoeffekt verantwortlich ist, sondern ein angeregter Zustand desselben: *diese F\*-Zentren bilden sich unter dem Einfluß des in der F-Bande absorbieren Lichtes*. Ein verfärbtes Alkali-halogenid ist somit als ein Phosphor anzusprechen<sup>1)</sup>. Wird ein Phosphor belichtet, so speichert er eine gewisse Energie mit der Bildung der F\*-Zentren an. Für die zeitliche Veränderung der „Lichtsumme“, die nach Lenard<sup>2)</sup> „auch das Proportionalmaß für die Gesamtzahl der Elektronen, welche in den Zentren der betreffenden

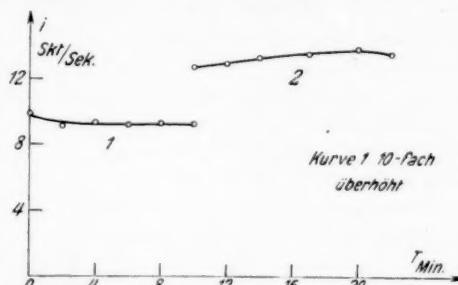


Fig. 10. Verhalten der Strom-Zeit-Kurve bei Intensitätswechseln. Meßlicht blau

1) B. Gudden u. R. Pohl, Ztschr. f. Phys. 31. S. 651. 1925.

2) P. Lenard, Handb. d. Experimentalphysik, Wien-Harms XXIII. 1. S. 107.

Banden im Phosphor aus ihrer ursprünglichen Lage entwichen und anderwärts aufgespeichert sind“, bedeutet, gilt die Gleichung<sup>1)</sup>

$$(1) \quad L = L_1 + (L_0 - L_1) e^{-(J \cdot p + J \cdot \mu + \frac{1}{\delta}) t}$$

wobei

$$(2) \quad L_1 = \frac{s \cdot p}{s \cdot p + \mu + \frac{1}{J \cdot \delta}} \cdot L_d$$

ist. Hierbei bedeuten in Lenards Bezeichnung:

$L$  die Lichtsumme zur Zeit  $t$ ,

$L_0$  die Lichtsumme zur Zeit  $t = 0$ ,

$L_d$  die maximal erreichbare Lichtsumme bei großer Intensität und großer Zentrendauer bei gleichzeitig verschwindender Tilgung,

$J$  die Lichtintensität,

$\varepsilon$  die erregende Absorption,

$p$  den Ökonomiekoeffizienten,

$\mu$  die Tilgung,

$\delta$  die reziproke Mitteldauer der Zentren ( $\delta$  groß bei langer Lebensdauer).

Die von der Zeit unabhängigen Größen sind mit der Wellenlänge veränderlich.

Aus (1) und (2) können folgende Schlüsse gezogen werden:

A) dieselbe Lichtsorte kann die Lichtsumme eines Phosphors vergrößern oder verkleinern, je nachdem ob  $L_0 < L_1$  oder  $L_0 > L_1$ ;

B) der Maximalwert  $L_1$  wird durch große Lichtintensität in kürzerer Zeit erreicht als durch kleine;

C) der Maximalwert  $L_1$  ist abhängig von der Intensität  $J$ ; die Veränderlichkeit von  $L_1$  mit  $J$  ist bei sehr großer Lebensdauer der Zentren sehr gering und kann nur bei sehr kleiner Intensität beobachtet werden;

D) bei einem Intensitätswechsel um  $dJ$  ändert sich  $L_1$  um

$$(3) \quad dL_1 = + \frac{L_d}{p \cdot s \cdot \delta \left[ \left( 1 + \frac{\mu}{p \cdot s} \right) J + \frac{1}{p \cdot s \cdot \delta} \right]^2} \cdot dJ$$

bei großer Zentrendauer und Intensität ist  $dL_1 \approx 0$ , d. h. bei Änderung der Intensität ändert sich der Maximalwert  $L_1$  nicht; bei geringerer Intensität kann durch Vergrößerung von  $J$  auch  $L_1$  vergrößert werden.

Wenn der äußere Photoeffekt eines verfärbten Alkalihalogenids eine Funktion der Zahl der  $F^*$ -Zentren sein soll, dann müssen alle

1) P. Lenard, Handb. d. Experimentalphysik, Wien-Harms XXIII. 1. S. 764.

die aus den Gleichungen (1), (2) und (3) für die Lichtsumme und ihre Änderungen gefolgerten Effekte beim Photoeffekt sich wiederfinden lassen.

Aus den Tatsachen,

1. daß das Steigen oder Fallen einer Strom-Zeit-Kurve unabhängig von dem Absolutwert des beobachteten Stromes ist,

2. daß bei einem Farb- oder Intensitätswechsel der Strom momentan um große Beträge zu springen vermag,

3. daß strenge Intensitätsproportionalität des Stromes besteht, kann geschlossen werden, daß die als Photostrom den Kristall verlassenden Elektronen nur einen geringen Bruchteil des für den Photostrom zur Verfügung stehenden Elektronenvorrats ausmachen. Bei den im folgenden durchgeföhrten Überlegungen darf man daher die den Kristall als Photostrom verlassenden Elektronen wegen ihrer kleinen Anzahl gegenüber denen, welche an Vorgängen innerhalb des Kristalls beteiligt sind, vernachlässigen.

Der in Fig. 3 dargestellte zeitliche Stromverlauf wird dann folgendermaßen gedeutet: die Elektronen der Farbzentren  $F$  werden durch das Licht „angehoben“ und „fallen“ wieder z. T. zurück: es bildet sich aber dennoch *kein* Gleichgewicht aus, weil die unerregten Farbzentrene gleichzeitig irreversibel zerstört werden. Der Vorgang wird bei geringer irreversibler Zerstörung der  $F$ -Zentren durch die Gl. (1) beschrieben, wobei  $L_0 = 0$  ist, oder nur einen sehr kleinen Wert hat.

Das in Fig. 4 dargestellte verschiedene schnelle Anwachsen des Photostromes bei verschiedener Intensität, ist nichts weiter als die elektrisch nachgewiesene, aus der Gl. (1) geförgerte Forderung B.

Das Zustandekommen der in Fig. 5 wiedergegebenen Kurven kann folgendermaßen gedeutet werden; während der Dunkelpause hat zweierlei stattgefunden: 1. die Zahl der unangeregten Farbzentrene hat durch irreversible Zerstörung der Zentren abgenommen (Maximalwert des Stromes nach der Dunkelpause ist geringer als der vor der Pause); 2. die Zahl der in den  $F^*$ -Zentren aufgespeicherten Elektronen hat teils durch reversible Rückkehr zum Farbzentrum, teils auch durch irreversible Rückkehr in den tiefsten (farblosen) Zustand abgenommen. Die zum Farbzentrum zurückgekehrten Elektronen können wieder, wie der Versuch zeigt, angehoben werden. Aus dem Verhältnis (Einsatzwert des Photostromes nach der Dunkelpause : Endwert vor der Dunkelpause) kann man den Prozentsatz der während der Dunkelpause zurückgefallenen Elektronen abschätzen und hieraus im Verein mit der Zeitdauer der Dunkelpause auf die Lebensdauer der  $F^*$ -Zentren einen Schluß ziehen. Diese Abschätzung ergibt eine mittlere Lebensdauer von der Größenordnung  $10^{+4} - 10^{+5}$  Sek.

Die Ergebnisse der Figg. 6, 7 und 8 lassen sich zwanglos auf die aus Gl. (1) abgeleitete Forderung A zurückführen. Der Photostrom ist eine Funktion zweier Größen: der Wellenlänge des eingestrahlten Lichtes und der Anzahl der  $F^*$ -Zentren. Wird eine verfärbte Salzprobe unter einem Lichtfilter belichtet, dann ändert sich der Strom zeitlich, weil die Zahl der  $F^*$ -Zentren sich nach der Gl. (1) ändert; wechselt man während der Belichtung das Filter, dann springt der Strom momentan auf einen anderen Wert, nicht weil die Zahl der  $F^*$ -Zentren, sondern die Wellenlänge des Lichtes geändert wird. Einem anderen Wellenlängengebiet entspricht aber eine andere Größe  $L_1$ ; hat man daher mit der vorhergegangenen Belichtung einen Gleichgewichtszustand erreicht, so wird man nach dem Filterwechsel keinen Gleichgewichtszustand mehr haben und der Photostrom muß zeitlich so lange fallen oder steigen, bis der neue innere Gleichgewichtszustand erreicht ist.

Die in der Fig. 9 dargestellte Beobachtung kann nur so gedeutet werden, daß der Gleichgewichtszustand unabhängig von der Intensität ist. Dies ist aber die aus der Lenardschen Gleichung unter der Voraussetzung großer Zentrendauer und großer Intensität abgeleitete Forderung D. Daß die Lebensdauer der erregten Zentren groß ist, ist bereits gezeigt, die eingestrahlte Energie dürfte etwa  $10^3$  erg/cm<sup>2</sup>sec gewesen sein. Da die Größen  $p$  und  $\mu$  für den NaCl- und KCl-Phosphor nicht bekannt sind, ist eine zahlenmäßige Abschätzung nicht möglich, das experimentelle Ergebnis widerspricht jedoch nicht der Theorie, es wird sogar durch die Versuche von Gyulai<sup>1)</sup> nahegelegt.

Es wurde versucht durch Experimente bei sehr geringer Intensität eine Änderung des Gleichgewichtes zu erreichen. Da die Ströme bei Grün-, Gelb- oder gar Rotbelichtung bei starker Intensitätsverminde rung zu schwach werden, muß der Versuch mit Blaubelichtung gemacht werden. Die Intensität der blau-violetten Komponenten (Filter BG 4) im Spektrum der Metallfadenlampe ist zwar gering, aber die Stromausbeute im Blau um einige Zehnerpotenzen größer als etwa im Gelb. Der in Fig. 10 wiedergegebene Versuch bestätigt qualitativ (richtiges Vorzeichen der Gleichgewichtsänderung) die Forderung D.

Hiermit dürfte gezeigt sein, daß die Versuchsergebnisse sich qualitativ durch die Lenardsche Gl. (1) beschreiben lassen, daß also der Photostrom nicht an die Farbzentren, sondern an den neuen Zustand  $F^*$ , der sich aus den Farbzentren unter dem Einfluß des Lichtes bildet, gebunden ist.

1) Z. Gyulai, Ztschr. f. Phys. 33. S. 251. 1935.

Eine quantitative Beschreibung der Versuche durch die Gl. (1) ist unmöglich, weil die zur Rechnung notwendigen Konstanten unbekannt sind. Es ist aber der relative Verlauf der Kurve  $L_1 = L_1(\lambda)$  — vorausgesetzt, daß  $L_1$  das Proportionalmaß der Zahl im Gleichgewicht „angeregter Farbenzentren“ ist — für NaCl experimentell von Gyulai<sup>1)</sup> ermittelt worden, und zwar aus den Absorptionskurven von unerregtem und erregtem, durch Röntgenlicht verfärbtem NaCl. Unter wenigen sehr plausiblen Annahmen erhält Gyulai die in Fig. 11 dargestellte Kurve für den durch die verschiedenen Wellenlängen erzielbaren maximalen Anteil  $\bar{\vartheta}$  „angeregter Farbenzentren“ von der Gesamtzahl der vorhandenen Farbenzentren. Hierbei macht Gyulai die Beobachtung, daß die maximal erreichbare Erregung im Gebiete langer Wellen unabhängig von der Intensität ist, dagegen bei kürzeren Wellenlängen von der Intensität derart abhängt, daß der Wert  $\bar{\vartheta}$  mit wachsender Intensität größer wird, doch hierbei nicht den Grenzwert  $\bar{\vartheta}_{\max} = 0,50$  überschreitet. Da Gyulai im Gebiete längerer Wellen die Absorptionskurve z. T. elektrisch (über den inneren Photoeffekt) aufnimmt, ist zu vermuten, daß die verwendeten Intensitäten schon so groß waren, daß die Intensitätsabhängigkeit der maximalen Erregung, wie bei den vorstehend beschriebenen Versuchen, nicht mehr beobachtet werden konnte.

Wohl dürften, wie Herr Prof. Pohl dem Verf. freundlichst mitteilte, die  $F^*$ -Zentren nicht einfach mit den „angeregten Farbenzentren“ identifiziert werden, trotz der äußerlich gleichen Art ihrer Bildung aus den  $F$ -Zentren durch Einstrahlung sichtbaren Lichtes, weil die Anregungszeiten in beiden Fällen sehr verschieden sind; es ist aber nicht abwegig, danach zu fragen, ob die Zahl der gebildeten  $F^*$ -Zentren mit der Anzahl der „angeregten Farbenzentren“ zusammenhängt.

Wenn der äußere Photoeffekt eine Funktion der Wellenlänge und der Anzahl der zur Zeit der Beobachtung vorhandenen „angeregten Farbenzentren“ ist, dann muß sich die Abhängigkeit des

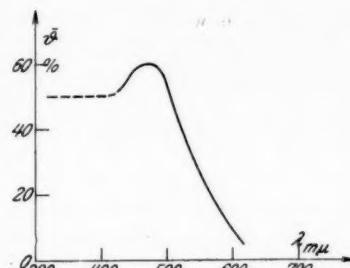


Fig. 11. Bruchteil der im Gleichgewicht erregten Zentren als Funktion von  $\lambda$  nach Gyulai

1) Z. Gyulai, a. a. O.

Photostromes von  $\bar{\vartheta}$  durch folgendes Experiment feststellen lassen. Man untersucht den zeitlichen Verlauf des Photostromes bei Belichtung mit einer beliebigen Wellenlänge, z. B.  $600 \text{ m}\mu$  bis zum Gleichgewichtswert  $i_{\max 600}$ , wechselt dann die Wellenlänge, z. B. auf  $550 \text{ m}\mu$ , wobei man einen Sprung des Photostromes zu einem neuen Wert  $i_{\text{auf} 550}$  beobachtet; dieser Wert gehört zur neuen Wellenlänge, aber zu dem durch die vorhergehende Belichtung erreichten Wert  $\bar{\vartheta}_{600}$ . Nun wird mit der neuen Wellenlänge  $550 \text{ m}\mu$  weiter belichtet, dabei beobachtet man etwa ein weiteres zeitliches Ansteigen des Stromes bis zu einem zweiten Gleichgewichtswert  $i_{\max 550}$ . Das Steigerungsverhältnis  $V_1 = i_{\max 550} : i_{\text{auf} 550}$  wird notiert und der eben beschriebene Versuch durch

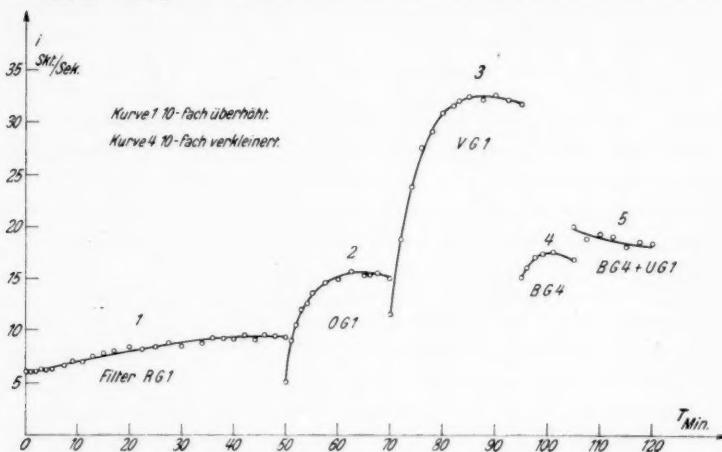


Fig. 12. Strom-Zeit-Kurven bei aufeinanderfolgender Belichtung mit verschiedenen Spektralbezirken

das ganze Spektrum hindurch fortgesetzt. Dabei beobachtet man die weiteren Steigerungsverhältnisse z. B.  $V_2 = i_{\max 500} : i_{\text{auf} 500}$ ,  $V_3, V_4$  usw. Nun nimmt man für den Gleichgewichtswert des Photostromes bei  $600 \text{ m}\mu$  den Wert  $\bar{\vartheta}_{600}$  aus der Kurve von Gyulai und trägt in einem Koordinatensystem über der Wellenlänge  $\lambda$  die Werte:  $\bar{\vartheta}_{600}, \bar{\vartheta}_{600} \cdot V_1, \bar{\vartheta}_{600} \cdot V_1 \cdot V_2, \bar{\vartheta}_{600} \cdot V_1 \cdot V_2 \cdot V_3$  usw. auf. Entspricht der Verlauf dieser Kurve der Funktion  $\bar{\vartheta} = \bar{\vartheta}(\lambda)$  von Gyulai, dann besteht eine Abhängigkeit des Photostromes von der Zahl der „angeregten Farbzentren“ derart, daß der Photostrom sich nur durch einen konstanten Faktor von  $\bar{\vartheta}$  unterscheidet.

Da ein genügend lichtstarker Monochromator für die Versuche nicht zur Verfügung stand, wurden zunächst qualitative Versuche

mit Farbfiltern an den Salzen NaCl und KCl durchgeführt. Verwendet wurden hierbei die Schottischen Farbfilter: RG 1, OG 1, VG 1, BG 4 und die Kombination BG 4 + UG 1. Das Ergebnis einer solchen Versuchsreihe zeigt die Fig. 12. Nachdem bei Rotbelichtung das Maximum des Stromes erreicht ist, wird gelb weiter belichtet; nach dem Sprung steigt der Strom weiter, ebenso vermag auch noch das grüne und blaue Licht den Photostrom zeitlich zu steigern, während beim Violett wieder ein Rückgang eintritt. Der selbe Versuch in umgekehrter Farbfolge vorgenommen, ergab, daß nach dem Violett nur das blaue Licht eine zeitlich steigende Stromkurve ergibt, während weiterhin Grün, Gelb und Rot fallende Kurven ergeben, wie es auch nach der Regel S. 730 zu erwarten ist. Wird der eben beschriebene Versuch bei KCl ausgeführt, so erhält man eine Steigerung nur bei Rot, Gelb und Grün, während Blau und Violett von vornherein fallende Kurven ergeben. Bei KCl ist also entsprechend der Lage seiner Absorptionsbande die Erregung gegenüber NaCl nach längeren Wellen verschoben. Qualitativ entspricht also das Resultat den Erwartungen.

Um auch einen quantitativen Vergleich mit der von Gyulai für NaCl ermittelten Kurve  $\bar{\vartheta} = \bar{\vartheta}(\lambda)$  zu erhalten, wurde nachstehend beschriebenes Meßverfahren angewendet. Das verfärbte Salz wird nacheinander unter folgenden Schottischen Filtern bei gleichzeitiger Messung des Photostroms belichtet: RG 1, OG 1, GG 11, GG 7, GG 3, GG 2. Diese Filter sind bis ins Ultrarot durchlässig, haben aber auf der kurzweligen Seite eine sehr scharfe Absorptionskante, deren Lage in der oben angeführten Reihenfolge nach kürzeren Wellen rückt. (Z. B. die Absorptionskante des Filters OG 1 in

Fig. 13.) Das Salz wird also bei Verwendung dieser Filter nicht mit monochromatischer Strahlung, sondern mit einem ganzen Wellenlängenbereich bestrahlt. Die Erregung durch die langen Wellen ist praktisch gleich Null. Beobachtet werden wieder die Strom-Zeit-Kurven unter den einzelnen Filtern in der oben angegebenen Reihenfolge, wobei sich die Steigerungsverhältnisse  $V_1, V_2, V_3$  usw. ergeben. Würde man mittels dieses Filterverfahrens die Gyulaische Kurve aufnehmen wollen, so würde man nicht  $\bar{\vartheta} = \bar{\vartheta}(\lambda)$  erhalten, sondern einen Mittelwert

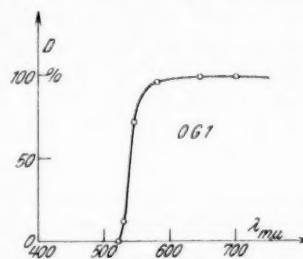


Fig. 13.  $D$  Durchlässigkeit des Filters OG 1 als Funktion der Wellenlänge

$$\Theta(\lambda_a) = \frac{\int_{\lambda_0}^{\lambda_a} \bar{\vartheta} d\lambda}{\int_{\lambda_0}^{\lambda_a} d\lambda} = \frac{\int_{\lambda_0}^{\lambda_a} \bar{\vartheta} d\lambda}{\int_{\lambda_0}^{\lambda_a} d\lambda};$$

hierbei ist die untere Integralgrenze  $\lambda_0$  diejenige Wellenlänge, welche keine merkliche Erregung mehr zeigt, die obere Grenze  $\lambda_a$  ist die Wellenlänge der Absorptionskante des verwendeten Filters. Streng genommen müßte der Mittelwert  $\Theta(\lambda_a)$  definiert werden als

$$\Theta(\lambda_a) = \frac{\int_{\lambda_0}^{\lambda_a} \bar{\vartheta} \varphi d\lambda}{\int_{\lambda_0}^{\lambda_a} \varphi d\lambda},$$

wobei  $\varphi(\lambda)$  eine Verteilungsfunktion ist. Da über diese Funktion sich von vornherein nichts aussagen läßt, kann man in erster Näherung  $\varphi$  als eine Konstante nehmen und erhält dann

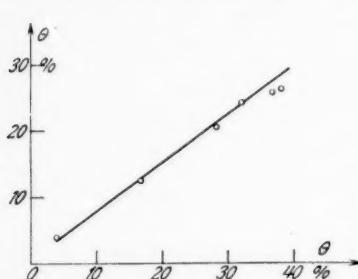


Fig. 14

$$\Theta(\lambda_a) = \frac{\int_{\lambda_0}^{\lambda_a} \bar{\vartheta} \cdot C \cdot d\lambda}{\int_{\lambda_0}^{\lambda_a} C d\lambda} = \frac{\int_{\lambda_0}^{\lambda_a} \bar{\vartheta} d\lambda}{\int_{\lambda_0}^{\lambda_a} d\lambda}.$$

Aus der Kurve  $\bar{\vartheta} = \bar{\vartheta}(\lambda)$  von Gyulai wurde nun die Größe  $\Theta = \Theta(\lambda_a)$  als Funktion der oberen Integralgrenze errechnet, wobei durch Extrapolation der Kurve  $\lambda_0 = 650 \text{ m}\mu$  an-

genommen wurde. Trägt man nun in einem Koordinatensystem auf der Abszisse die Werte  $\Theta = \Theta(\lambda_a)$  und auf der Ordinate die Werte

$$\Theta' = \Theta(\lambda_{a RG1}), \quad \Theta(\lambda_{a RG1}) \cdot V_1, \quad \Theta(\lambda_{a RG1}) \cdot V_1 \cdot V_2$$

usw. auf, wobei  $\lambda_{a RG1}$  die Wellenlänge der Absorptionskante des Filters RG 1 bedeutet, so erhält man die in Fig. 14 dargestellte Gerade: die aus den Strom-Zeit-Kurven ermittelten Werte  $\Theta'$  sind also proportional den aus der Kurve von Gyulai errechneten Werten  $\Theta$ ; der Photostrom ist eine lineare Funktion der Zahl der im Gleichgewicht „angeregten Farbzentren“. Die beiden letzten anscheinend stärker herausfallenden Punkte sind hierbei auch nicht ungenauer, als die anderen; bei diesen beiden Punkten fallen die Werte von  $\lambda_a$  schon in das Gebiet, in welchem  $\bar{\vartheta}$  intensitätsabhängig ist. Die

aus der Kurve von Gyulai bestimmten Integralwerte  $\Theta$  sind mit dem für sehr große Intensität gültigen Wert  $\vartheta_{\max} = 0,50$  gerechnet. Da bei der Messung die Intensität der violetten Komponenten klein war, liegen die experimentellen Werte, wie nicht anders zu erwarten ist, unterhalb der gerechneten.

Außer den Salzen NaCl und KCl wurden auch noch die Alkali-halogenide LiCl und LiBr auf ihren Photoeffekt hin untersucht. Die vorhandenen Salzproben zeigten quantitativ insofern ein anderes Verhalten, als die Einstellung auf den maximalen Gleichgewichtswert in so kurzer Zeit (etwa 1 Min.) geschah, daß die zeitliche Änderung des Stromes mittels der Aufladungsmethode nicht zuverlässig gemessen werden konnte. Dieses Verhalten dürfte wohl darauf zurückzuführen sein, daß die genannten Salze, die wegen ihrer starken Hygroskopie durch Erhitzen getrocknet wurden, ein stark zerstörtes Gitter hatten, welches in seinen Eigenschaften dem eines erhitzen Kristalls gleichkommt.

Man kann nun noch nach der Abhängigkeit des Photostromes von der Wellenlänge bei festgehaltenem  $\vartheta$  fragen. Fleischmann hat in seinen Versuchen über den äußeren Photoeffekt an mit Ultraviolet bestrahlten Alkalihalogeniden festgestellt, daß der Photoeffekt keine ausgesprochene langwellige Grenze zeigt. Eigene mit Filtern ausgeführte qualitative Versuche zeigten, daß im untersuchten sichtbaren Gebiet die Photostromausbeute zwar stark mit wachsender Wellenlänge des eingestrahlten Lichtes abnimmt, doch konnte ebenfalls keine ausgesprochene Grenze beobachtet werden.

##### 5. Zusammenfassung

Die Alkalihalogenide NaCl, KCl, LiCl und LiBr (de Haëns garantiert reine Reagenzien) werden in Pulverform durch Beschiebung mit Kathodenstrahlen verfärbt und der an die Verfärbung gebundene äußere Photoeffekt durch sichtbares Licht untersucht. Es erweist sich, daß die Photoelektronen nicht direkt den Farbzentrmen entstammen, sondern einem neuen angeregten Zustand  $F^*$ , der sich aus den Farbzentrmen unter dem Einfluß des in der Absorptionsbande des Farbzentrums absorbierten Lichtes bildet. Dieser Photostrom ist bei gleichbleibender Wellenlänge proportional der Anzahl „angeregter Farbzentrmen“.

Zum Schluß sei es mir gestattet Herrn Prof. W. Gerlach für die Anregung und Förderung dieser Arbeit sowie Herrn Dr. K. Siebertz für manche anregende Diskussion zu danken.

München, Physikalisches Institut der Universität.

(Eingegangen 13. Mai 1936)

**Die Massenschwächungskoeffizienten  
monochromatischer Röntgenstrahlen für Cellophan,  
Al, Se, Ag, Cd, Sn, Sb und Te bis 10 ÅE**

**Von Hans-Heinrich Biermann**

(Aus dem Laborat. für Medizin. Physik der Universität Göttingen)

(Mit 6 Figuren)

**I. Einleitung**

Schwächungsmessungen sind im langwelligen Röntgengebiet zwischen 2,5 und 10 ÅE mit Hilfe monochromatischer Röntgenstrahlen bisher wohl nur von Jönsson (1) und Woernle (2) ausgeführt worden. Beide benutzten Kristallspektrographen als Monochromatoren. Jönsson untersuchte die Metalle Al, Cu, Ni, Ag und Pt in Form von Folien oder kathodisch auf leichtatomige Unterlagen aufgestäubter Flächen und bediente sich einer photographischen Methode, bei der nach einer von Siegbahn und Žáček (3) angegebenen Methode vor der Platte eine Sektorenscheibe rotiert, wodurch eine treppenförmige Intensitätsverteilung längs der Spektrallinie erzielt und dadurch eine Schwärzungsskala erhalten wird, was die Meßgenauigkeit wesentlich steigert. Woernle hingegen führte seine Untersuchungen an Gasen aus, die eine Ionisationskammer und den mit ihr verbundenen Vakuumspektrographen unter gleichem Drucke erfüllten. Die Ionisationskammer enthielt zwei Elektroden. Durch entgegengesetztes Vorzeichen der Sättigungsspannungen ließ sich erreichen, daß sich die von beiden Elektroden abfließenden Ionisationsströme bei einem geeigneten Druck gerade zu Null kompensierten. Aus der Größe dieses Druckes und den Ausmaßen der Anordnung wurde der Massenschwächungskoeffizient bestimmt. Woernles Messungen erstreckten sich auf Luft, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, Ne, A, SO<sub>2</sub>, Pentan und Tetrachlorkohlenstoff, aus denen er auch die Werte von C, S und Cl ermittelte. Auf Untersuchungen von Kellström (15) und Wolf (16) über die L-Sprünge von Ag kommen wir später (unter V, 2) zurück.

Es kann keinem Zweifel unterliegen, daß Kristalle aus Gips (CaSO<sub>4</sub>), Kalkspat (CaCO<sub>3</sub>) und Natronmchlorid (NaCl), wie sie in den oben genannten Arbeiten Verwendung fanden, unter Einwirkung der intensiven, vom Brennfleck der Röntgenröhre ausgehenden

Strahlen eine charakteristische Strahlung aussenden, die selbst in den untersuchten Wellenlängenbereich fällt. Da die vorgenannten Untersuchungen von Jönsson im Vakuum und von Woernle bei Drucken ausgeführt wurden, die zwischen fast einer Atmosphäre und einigen Millimeter Quecksilberdruck liegen, so ist durchaus mit der Möglichkeit zu rechnen, daß jene Kristallstrahlung auf der Platte oder in der Ionisationskammer unbemerkt mit zur Messung gelangte und dadurch die Ergebnisse beeinflußte. Die vorliegende Untersuchung hat es sich daher zur Aufgabe gestellt, ein Verfahren auszuarbeiten, das es erlaubt, trotz hoher Monochromasie und Intensität die angewandte Strahlung quantitativ auf Reinheit zu prüfen und Beimengung unerlaubter Wellenlängen auszuschließen.

## II. Die Versuchsanordnung

### 1. Die automatische Steuerung des Röhrenstromes

Als Röntgenstrahlenquelle diente eine metallische Ionenröhre mit Wolframantikathode und zwei Austrittsfenstern, deren eines aus  $\frac{1}{2}$  mm Be und deren anderes aus 0,01 mm Al bestand. Der mit der Antikathode verbundene wassergekühlte Metallkörper der Röhre war geerdet. Die Spannung betrug 22 kV bei 10 mA und wurde von einem Transformator über ein Ventilrohr geliefert. Der Röhrenstrom wurde automatisch gesteuert. Zu diesem Zwecke befand sich in der Erdleitung des Transformators ein Milliamperemeter, durch dessen Zeigerausschlag ein Quecksilberventil gesteuert wurde, das zwischen der Röntgenröhre und der dauernd rotierenden Quecksilberpumpe nach Gaede lag. Die vom Zeiger Z gesteuerte Kontaktvorrichtung zeigt Fig. 1 (unten rechts). Über die Aussparungen der Messingbleche  $M_1$  und  $M_2$ , war je ein Pt-Ir-Draht gespannt, an dessen oberen der Kupferbügel K gelötet war. An seinem unteren Ende trug er eine kleine Gabel G aus Karton, die mit ganz geringem Spielraum über den Zeiger Z faßte. Über die Ausbiegung von K war ebenfalls ein Pt-Ir-Draht ausgespannt. Durch die Bewegung von Z wurde zwischen den Pt-Ir-Drähten an K und  $M_2$  ein Kontakt geöffnet oder geschlossen. Bei den geringen Kräften kam alles darauf an, Kleben durch Stromtransport zu vermeiden. Es wurde deshalb, wie dies die linke Seite von Fig. 1 im Schaltschema zeigt, nur das Gitter der Verstärkeröhre RE 114 durch den Kontakt an Spannung von 22 Volt gelegt. Der Anodenstrom steuerte ein Feinrelais I (F. By 556/14 von Siemens & Halske) und dieses seinerseits ein Grobrelias II. Durch letzteres wurde der Strom durch eine Spule S geöffnet und geschlossen, durch die ein im Quecksilber schwimmender Eisenkern so weit in dieses hinein-

gezogen werden konnte, daß durch Steigen des Quecksilberspiegels die Leitung zwischen Pumpe und Röntgenröhre geschlossen wurde. Zwischen der Spule und dem Quecksilber befand sich eine Wasserkühlung, um Verdampfen des Quecksilbers zu vermeiden. Die Gitterspannung lieferte eine Taschenlampenbatterie von 22 Volt,

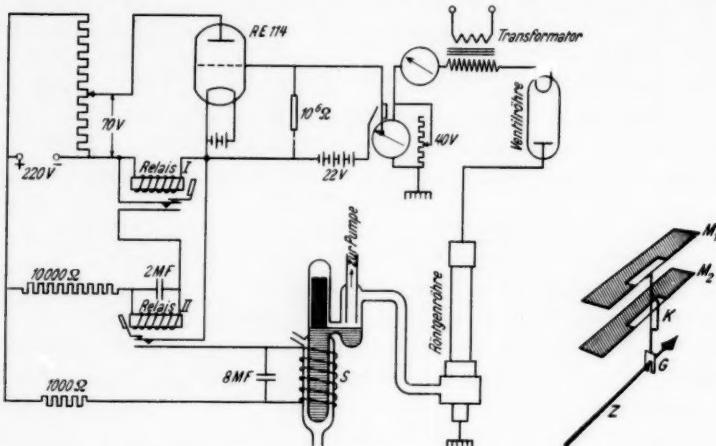


Fig. 1. Die automatische Steuerung

alle anderen Spannungen das städtische Gleichstromnetz. Stieg mit dem Druck in der Röhre der Röhrenstrom, so wurde die Spule  $S$  stromlos und dadurch die Pumpe angeschaltet, bis die Pumpe den Druck so weit vermindert hatte, daß der Röhrenstrom unter 10 mA sank. In den ersten Monaten wurde die Röhre durch nächtliches Stehenlassen an der Luft regeneriert. Später wurde ein Hahn zwischen Vor- und Hauptvakuum so weit geöffnet, daß dauernd ein feiner Luftstrom durch die Röhre floß. Zur Pufferwirkung waren an die Röhre vier Glaskugeln von insgesamt 10 Liter Inhalt angeschlossen. Der Röhrenstrom ließ sich durch diese Vorrichtung automatisch auf  $\pm 10\%$  steuern, was vollauf genügte.

## 2. Monochromator und Ionisationskammer

Die monochromatische Strahlung wurde nach dem Filterdifferenzverfahren von Küstner (4) erzeugt. Nur mußte bei den hier verwandten langwelligen Röntgenstrahlen unter verminderter Druck gearbeitet werden. Zu diesem Zwecke war der Monochromator  $M$  (Fig. 2) durch einen Gummiring  $G$  mit der Umhüllung  $U$  der Ionisationskammer  $J$  luftdicht zu einem Ganzen verbunden.

*M* und *U* bestanden aus Messing, *J* aus Zinkblech, das mit graphitiertem Cellophan ausgelegt war. Sie wurde über drei Hartgummiisolatoren *H* von *U* getragen und besaß ein Eintrittsfenster *K* aus weitmaschigem graphitierten Fadengitter. Die Innenelektrode aus 1 mm Aluminiumdraht mußte, wie Vorversuche ergaben, von der Kammerwand 1 cm Abstand haben, um bei den verwandten geringen Drucken Glimmentladungen mit Sicherheit auszuschließen.

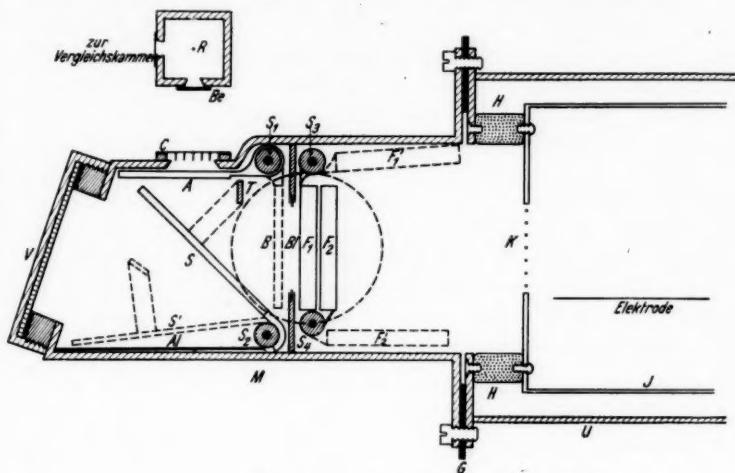


Fig. 2. Der Monochromator

Vom Brennfleck *R* der Röntgenröhre fiel die Strahlung zunächst durch das Be-Fenster und dann durch ein 0,02 mm starkes Cellophanfenster *C*, das von einem Gitter aus Kupferlamellen getragen wurde, auf den Sekundärstrahler *S*, dessen charakteristische *K*-Strahlung durch *K* in die Ionisationskammer *J* trat. Das Differenzfilter konnte abwechselnd bei *A* und *B* in den Weg der Primär- bzw. Sekundärstrahlung gebracht werden. Dies mußte auch bei niedrigem Druck im Monochromator möglich sein. Das Differenzfilter wurde deshalb in die Tasche *A* gesteckt, die sich durch einen leicht gefetteten Metallschliff *S<sub>1</sub>* von außen in Stellung *B* schwenken ließ. Da aus Intensitätsgründen höchste Raumersparnis geboten war, mußte hierfür die Sekundärstrahlertasche *S* um den Schliff *S<sub>2</sub>* nach *S'* gedreht werden. Durch ebensolche Schlitte *S<sub>3</sub>* und *S<sub>4</sub>* konnten die Filtertaschen *F<sub>1</sub>* und *F<sub>2</sub>*, die zur Aufnahme der Absorbenten dienten, in die Stellung *F<sub>1</sub>'* bzw. *F<sub>2</sub>'* aus dem monochromatischen Strahlenbündel herausgeschwenkt werden. Zu seiner Begrenzung

diente eine Bleiblende *Bl* von 30 mm Durchmesser und eine Bleiblende von 35 mm Durchmesser bei *K*. Die Sekundärstrahler konnten in die Strahlertasche gebracht werden, nachdem ein Verschluß *V* mit Gummidichtung abgeschraubt worden war. Ein ebensolcher befand sich, angedeutet durch einen gestrichelten Kreis, über den Filtertaschen *F*<sub>1</sub> und *F*<sub>2</sub> und erlaubte das Auswechseln der Absorbenten und der Differenzfilter.

Besonderer Wert wurde darauf gelegt, daß jede störende Sekundärstrahlung unterdrückt wurde. Der ganze Monochromator war daher mit Zaponlack ausgestrichen. Die Primärstrahlung wurde durch ein Aluminiumblech Al absorbiert, das mit Cellophan bedeckt war. Die Taschen *A*, *F*<sub>1</sub> und *F*<sub>2</sub> bestanden aus Messing und konnten dank guter Ausblendung nicht getroffen werden, die Tasche *S* bestand aus Al und war auf der Vorderseite mit 0,16 mm Cellophan bedeckt. Um zu verhindern, daß Streustrahlung, die bei Stellung *A* des Differenzfilters an ihm ausgelöst wurde, in die Ionisationskammer treten konnte, erwies es sich als erforderlich, einen Schirm *T* aus 1 mm Al in Cellophanhülle anzubringen. Dieser mußte mechanisch mit *S* verbunden werden, um die Schwenkung des Differenzfilters von *A* nach *B* nicht zu behindern.

### 3. Das Vergleichsgerät

Ein zweites Röntgenstrahlenbündel trat rechtwinklig zu dem oben beschriebenen aus und fiel nach etwa 20 cm Luftweg auf eine Ionisationskammer von 3,4 cm Länge und 6 cm Durchmesser, die mit einem Wulfschen Einfadenelektrometer verbunden war. Die Empfindlichkeit der Anordnung konnte durch auswechselbare Blenden verändert werden. Im Vergleichsstrahlenbündel standen fest immer Filter aus gleichem Material und von derselben Dicke wie das Differenzfilter *AB*. Nur bei *AB*-Filtern, die dünner waren als 0,1 mm Cellophan, fiel das Filter weg. Eine rechtwinklig gebogene Bleiklappe sorgte dafür, daß beide Strahlenbündel immer gleichzeitig und gleich lange austreten konnten. Das Vergleichselektrometer durchlief innerhalb einer Meßreihe immer denselben Skalenbereich.

### 4. Die Ionisationsmessung

Die Ionisation in der Kammer *J* wurde mit einem Wulfschen Einfadenelektrometer gemessen. Als Maß für die Ionisation diente die an einem Präzisionsvoltmeter abgelesene Spannung, die, an den Mittelbelag eines Harmskondensators gelegt, den Ablauf des Fadens gerade komensierte. Die Kammerspannung wurde von Taschenlampenbatterien geliefert und betrug 250 Volt. Dies genügt in allen Fällen, um Sättigung zu erhalten.

### 5. Der günstigste Druck

Von der monochromatischen Strahlung, die vom Mittelpunkt des Strahlers  $S$  ausgeht, tritt nur der Bruchteil

$$e^{-\mu_L \cdot w} = e^{-\left[\left(\frac{\mu}{\varrho}\right)_L \cdot w\right] \cdot \varrho_L} = e^{-a \varrho_L}$$

in die Gitterblende  $K$  (Fig. 2) ein, wenn der Weg bis zu dieser  $w (= 12 \text{ cm})$  ist, wobei  $\left(\frac{\mu}{\varrho}\right)_L$  und  $\varrho_L$  Massenschwächungskoeffizient bzw. Dichte der Luft bedeuten. Ist  $W (= 26 \text{ cm})$  die Länge der Ionisationskammer  $J$ , so wird in ihr der Bruchteil

$$\begin{aligned} e^{-a \varrho_L} \left[ 1 - e^{-\mu_L \cdot W} \right] &= e^{-a \varrho_L} \left[ 1 - e^{-\left[\left(\frac{\mu}{\varrho}\right)_L \cdot W\right] \cdot \varrho_L} \right] \\ &= e^{-a \varrho_L} \left[ 1 - e^{-b \varrho_L} \right] \end{aligned}$$

absorbiert. Die Ionisation hat dann ein Maximum, wenn der Differentialquotient dieses Ausdrückes nach  $\varrho$  gleich 0 wird. Dies gilt unter der Bedingung

$$\varrho = \frac{\ln \left( 1 + \frac{b}{a} \right)}{b} = \frac{\ln \left( 1 + \frac{W}{w} \right)}{\left(\frac{\mu}{\varrho}\right)_L \cdot W};$$

rechnen wir für Luft mit den Werten von Stockmeyer (5)

$$\left(\frac{\mu}{\varrho}\right)_L = 2,64 \cdot \lambda^3,$$

so erhalten wir für  $20^\circ \text{C}$  die in Tab. 1 aufgeführten günstigsten Drucke  $p_{\text{opt.}}$ . Die Lage des Maximums wurde durch besondere Versuche im Einklang mit der Rechnung befunden. Es ist ziemlich flach, und daraus ergibt sich der Vorteil, daß kleine Druckschwankungen von einigen Millimetern die Ionisationsmessung so gut wie gar nicht beeinflussen, wenn man bei günstigstem Druck arbeitet.

### 6. Die Differenzfilter (D.F.)

Diese bestanden für die Strahler Mg 12 bis Ti 22 aus Cellophan; die in Tab. 1 gegebene Dicke war so berechnet, daß die Intensität der monochromatischen Strahlung durch die Cellophanfilter auf etwa 1 % herabgedrückt wurde. Für die Strahler V 23 bis Mn 25 erwies sich ein D.F. aus 0,1 mm Al als günstig. Da der Druck hier nahezu 1 Atm. betrug, konnte eine etwa angeregte K-Strahlung des Al-Filters nicht mehr in die Kammer gelangen.

## 7. Die Strahler (Str.)

Die Strahler waren Ellipsen von  $4 \times 6$  cm. Über ihre Beschaffenheit gibt Tab. 1 Auskunft. Mg und Al wurden als Blech bzw. Folie verwandt, S war zu einer Scheibe geschmolzen. Scandiumoxalat und Ammoniumvanadat wurden in Taschen aus Karton gefüllt, die auf der Austrittsseite mit 0,01 mm Cellophan

Tabelle 1  
Strahler und Meßbedingungen

$\lambda_{\alpha'}$ in ÅE	$\lambda_{\beta'}$ in ÅE	Str.	Material	Firma	Reinheitsgrad	D.-F. in mm	$p_{opt.}$ in mm
9,8678	9,5345	Mg 12	2 mm Blech	S	—	0,02	12
8,3194	7,9405	Al 13	7 $\mu$ Folie	R	etwa je 0,35% Si u. Fe	0,03	19
7,1091	6,7393	Si 14	amorph	K	90%; Rest SiO <sub>2</sub> ; Spuren Fe	0,04	29
6,1417	5,7890	P 15	rot	K	—	0,06	46
5,3619	5,0213	S 16	geschmolzen	S	pro analysi	0,10	69
4,7193	4,3936	Cl 17	C <sub>2</sub> Cl <sub>5</sub>	K	reinst	0,14	107
3,7348	3,4468	K 19	KNO <sub>3</sub>	D. H.	99,99%	0,28	192
3,3528	3,0834	Ca 20	CaF <sub>2</sub>	K	reinst	0,40	283
3,0262	2,7739	Se 21	Se <sub>2</sub> (C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> + 5 H <sub>2</sub> O	L	Spuren Zr u. Th	0,52	381
2,7444	2,5090	Ti 22	met. pulv.	S	{ 93—94%; Rest Oxyd so wie etwas Mg und Al }	0,72	513
2,4996	2,2797	V 23	NH <sub>4</sub> VO <sub>3</sub>	S	pro analysi reinst	0,10	679
2,2863	2,0806	Cr 24	met. cryst.	S	etwa 98%; Rest Fe	0,10	760
2,0988	1,9062	Mn 25	met.	S	etwa 97%; Rest SiO <sub>2</sub> u. Fe	0,10	760

S = Dr. Theodor Schuchardt, Görlitz;

R = Rheinische Blattmetall A.-G., Grevenbroich;

K = Schering-Kahlbaum, Berlin;

D. H. = de Haën, Hannover;

L = Verein Chem. Fabriken zu Leopoldshall.

bespannt waren. Chrom und Mangan wurden in metallischer Pulverform mit Zaponlack auf Aluminium geklebt und, um im Falle des Abbrückelns Verunreinigungen der Apparatur zu vermeiden, mit 0,01 mm Cellophan bedeckt. Die anderen wurden mit Zaponlack verrührt und auf Filtrierpapier gestrichen, das zwischen zwei Aluminiumrahmen gespannt war; nur P (rot) war mit Schellack auf Filtrierpapier geklebt. Der Aluminiumrahmen selbst konnte nicht strahlen, da er hinter der mit Cellophan bedeckten Sekundärstrahler-tasche S (Fig. 2) völlig verschwand. Der Hexachloräthanstrahler verlor mit der Zeit ebenso wie seinen typischen Geruch seine Emission und mußte deshalb erneuert werden. Bei Aufbewahrung in einer kleinen Blechdose mit Isolierbandabdichtung hielt er sich aber vorzüglich. Für die erforderliche Menge wurde mit Erfolg die von Küstner (4) in Fig. 14 gegebene Kurve extrapoliert.

Alle Komponenten der Verbindungen waren so leichtatomig, daß ihre K-Strahlung die Kammer niemals erreichen konnte. Dies

gilt auch für die Fluorstrahlung des  $\text{CaF}_3$ , die bei dem benutzten Druck von etwa  $1/3$  Atm. schon durch 1 cm Luft auf etwa 1% herabgedrückt wurde, sowie für die Verunreinigung des Ti durch Mg und Al.

Noch leichteratomige Strahler als Mg zu verwenden war nicht möglich, da alsdann die Intensität zu gering wurde; auch standen dann nur Verbindungen zur Verfügung, durch deren leichtatomige Komponenten die Ausbeute an Strahlung zu stark herabgesetzt wurde. Bei Mg durchlief der Faden des Wulf'schen Einfaden-elektrometers 60 Skt. einer 100teiligen Mikroskopsskala in etwa 90 Sek., wenn die Empfindlichkeit des Elektrometers 0,04 Volt pro Skalenteil betrug. Für schwereratomige Strahler nahm die Intensität der monochromatischen Strahlung schnell zu.

### III. Die Reinheit der Strahlung

#### 1. Völliges Verschwinden des Hintergrundes

Beim D.-F.-Verfahren kommt es darauf an, daß der am Sekundärstrahler  $S$  gestreute Hintergrund bei Stellung  $A$  und  $B$  des D.-F. genau der gleiche ist, damit er bei der Differenzbildung verschwindet. Es wurden hierüber zahlreiche Versuche bei verschiedenen Drucken angestellt. Als Sekundärstrahler dienten entweder reinstes Filtrerpapier von C. Schleicher und Schüll sowie Cellophan, die keine charakteristische Strahlung aussenden, oder Al, dessen charakteristische Strahlung durch ein festes Filter von 0,04 mm Cellophan in Filtertasche  $F_1$  unterdrückt wurde. In allen Fällen betrugen die beobachteten Unterschiede höchstens einige Promille der monochromatischen Intensität und lagen stets an der Wahrnehmbarkeitsgrenze.

#### 2. Reduktion auf reine $K_{\alpha\alpha'}$ -Strahlung

Die Korrektur  $\Delta \frac{\mu}{q}$ , die an den beobachteten Werten für  $\mu/q$  anzubringen ist, um den Einfluß der  $(\beta + \gamma)$ -Linien auszuschalten und auf reine  $\alpha\alpha'$ -Strahlung zu reduzieren, hat Küstner (6) angegeben. Er stellt die Intensität von  $\beta + \gamma$  als Bruchteil  $p_{\beta\gamma}$  der Intensität aller vier Linien dar:

$$p_{\beta\gamma} = \frac{J_{\beta\gamma}}{J_{\alpha\alpha'} + \beta\gamma},$$

und daraus folgt (vgl. daselbst S. 57)

$$\Delta \frac{\mu}{q} \sim \frac{p_{\beta\gamma}}{\frac{m}{f}} \left[ \frac{e^{-\mu_{\beta\gamma} d}}{e^{-\mu_{\alpha\alpha'} d}} - 1 \right].$$

Da

$$\frac{\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_{\beta\gamma}}{\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_{\alpha\alpha'}} = \left(\frac{\lambda_{\beta\gamma}}{\lambda_{\alpha\alpha'}}\right)^n = \frac{\mu_{\beta\gamma} d}{\mu_{\alpha\alpha'} d}$$

ist, so ergibt sich mit hinreichender Genauigkeit, wenn man für  $e^{-\mu_{\alpha\alpha'}d}$  das beobachtete  $I/I_0$  einsetzt, das zugehörige  $e^{-\mu_{\beta\gamma}d}$ . Die Werte von  $\mu_{\beta\gamma}$  sind zwar nicht genau bekannt; da  $\Delta \frac{\mu}{\rho}$  aber nur eine Korrektur ist, deren Größe einige wenige Prozent von  $\mu/\rho$  ausmacht, so genügt es, die von Grothey(7) bis zur Atomnummer 27 beobachteten Werte zu extrapolieren. Diese Korrektur wurde an allen Meßwerten angebracht; sie lag immer unter 6 %.

Es war in drei Fällen möglich, die Richtigkeit dieser Korrektur experimentell nachzuprüfen. Es liegt nämlich die  $L_{\text{III}}$ -Kante von Te zwischen  $\alpha\alpha'$  und  $\beta\gamma$  von Sc, die  $L_{\text{III}}$ -Kante von Sn zwischen  $\alpha\alpha'$  und  $\beta\gamma$  von Ca und die  $L_{\text{III}}$ -Kante von Cd zwischen  $\alpha\alpha'$  und  $\beta\gamma$  von K. Es wurden daher Folien aus Te, Sn und Cd, nachdem für sie der gesamte Absorptionsverlauf experimentell ermittelt worden war, als Selektivfilter fest bei  $F_1$  (Fig. 2) eingeschaltet, die Absorption von etwa 7  $\mu$  Al für die K-Strahlung von Sc, Ca und K erneut experimentell bestimmt und für den alsdann verbleibenden kleinen Rest von  $\beta\gamma$ -Strahlung wiederum obige nunmehr aber viel kleinere Korrektur am Ergebnis angebracht. Wie Tab. 2 zeigt, unterscheiden sich die auf diesem Wege erhaltenen  $\mu/\rho$ -Werte von denen, die durch Extrapolation der Grotheyschen Kurve korrigiert wurden, höchstens um 1,4 %, was an der Grenze der Meßgenauigkeit liegt. Dies spricht dafür, daß die überall angewandte, auf der Extrapolation beruhende Korrektur so genau ist, daß der Einfluß der  $\beta\gamma$ -Linien als völlig ausgeschaltet gelten kann und die wirksame Strahlung als reine  $K_{\alpha\alpha'}$ -Strahlung angesehen werden darf.

Tabelle 2  
Theoretische und experimentelle Ausschaltung der  $\beta\gamma$ -Linien

K-Linien von	Selektivfilter	Meßergebnisse		Abweichung
		ohne Selektivfilter	mit Selektivfilter	
Se 21	Te	0,659	0,668	1,4 %
Ca 20	Sn	0,887	0,895	1,0 %
K 19	Cd	1,196	1,196	0,0 %

Dies dürfte noch ein weiterer Umstand beweisen: dieselben Exemplare von Te-, Sb- und Sn-Absorbenten wurden bei derselben

Wellenlänge  $\lambda = 2,28 \text{ \AA}$  (Cr-Strahler) sowohl mit der oben beschriebenen Unterdruckapparatur, als auch an einer der bekannten Anordnungen untersucht, wie sie Küstner (4) beschrieben und Großkurth (8) benutzt hat. Bei der letzteren wurde aber ein Selektivfilter aus V zur Unterdrückung der  $\beta\gamma$ -Linien des Cr angewandt, was bei der Unterdruckapparatur nicht der Fall war. Trotzdem war die Übereinstimmung bei allen drei Elementen zwischen beiden Meßverfahren besser als 1%.

#### IV. Die Absorbenten

Über die absorbierenden Materialien gibt Tab. 3 Aufschluß. Nur Al und Cellophan wurden in Form von Folien verwandt. Alle anderen wurden im Hochvakuum auf Celluloidhäutchen aufgedampft, die durch Ausgießen von Zaponlack (von Schering, Berlin; reinst) auf Wasser hergestellt waren. Sie hatten, wie sich aus einer Untersuchung der Röntgenabsorption ergab, eine Dicke von etwa  $0,2 \mu$  und waren auf Aluminiumringe von 40 mm lichter Weite aufgespannt. Hinsichtlich der Herstellung durch Verdampfen im Hochvakuum sei auf den Bericht von Schulz (9) verwiesen. Die Selenniederschläge waren in der Durchsicht rot und gleichmäßig; Zinn und Antimon waren undurchsichtig.

Tabelle 3  
Beschaffenheit und Reinheit der Absorbenten

Absorbens	Material	Lieferant	Reinheitsgrad
Al 13	7 $\mu$ Folien	R	etwa je 0,35 % Si u. Fe
Al 13	Blatt-Al	S	{ 99 %; 0,5 % Fe + Si + Cu + Zn
Cellophan	Folien aufgedampft	K. & Co.	—
Se 34		K	reinst, prakt. 100 %
Ag 47	"	H	99,99 %
Cd 48	"	K	"Kahlbaum"
Sn 50	"	S	etwa 99,99 %
Sb 51	"	S	puriss. 98—100 %
Te 52	"	S	{ etwa 99,5 % Spuren Fe und Se

R, S, K vgl. Tab. 1;

K. & Co. = Kalle & Co., Wiesbaden-Biebrich;

H = W. C. Heraeus, Hanau.

Die Bestimmung von Masse pro Flächeneinheit ( $m/f$ ) erfolgte bei Al und Cellophan durch Wägung und Flächenmessung. Bei den anderen Elementen wurde  $m/f$  durch Anschluß an dickere Filter gewonnen, deren  $m/f$  bekannt war, wie dies Schulz beschreibt. Und zwar wurden Te, Cd, Ag und Se an die Schwächungs-

messungen von Schulz, Sn an die von Großkurth (8) angeschlossen, für Sb stand keine Anschlußfolie zur Verfügung, so daß nur  $\mu d$  angegeben werden konnte.

Die Dicke der Absorbenten wurde so gewählt, daß die beobachteten  $I/I_0$  zwischen den Werten 0,15 und 0,7 lagen.

Bei der Messung von  $I_0$  wurden Celluloidhäutchen in den Strahlengang gebracht, deren Dicke die gleiche war, wie die, auf die die Absorber aufgedampft waren. Für kurze Wellenlängen war ihr Einfluß überhaupt nicht nachweisbar, für die längste Wellenlänge betrug derselbe umkompensiert höchstens 5%.

Der Einfluß schräger Filterdurchstrahlung wurde in der von Großkurth angegebenen Weise als Korrektur berücksichtigt; er betrug 11%.

#### V. Die Meßergebnisse

##### 1. Die Werte für $\mu/\rho$

Die Ergebnisse für  $\mu/\rho$  in Abhängigkeit von  $\lambda$  zeigt Tab. 4; in logarithmischer Darstellung sind sie in den Figg. 3—5 wiedergegeben. Dabei sind alle kreisrunden Punkte an der unter II. geschilderten Anordnung gemessen, während die durch Vierecke dargestellten Punkte unter Atmosphärendruck an derselben Anordnung ermittelt wurden, die Großkurth benutzt hat. Die ausgezogenen Geraden sind nach der Methode der kleinsten Quadrate gerechnet. Man erkennt, daß sich alle Punkte diesen Geraden vorzüglich anschmiegen, obgleich sie zum Teil an verschiedenen Versuchsanordnungen gemessen wurden.

Tabelle 4  
Die Werte von  $\mu/\rho$  (bei Sb  $\mu d$ )

$\lambda$ in ÅE	Cellophan	Al	Se	Ag	Cd	Sn	Te	Sb
1,6558	—	—	—	—	—	—	377	—
1,7866	—	—	—	—	—	370	459	0,621
1,9334	—	—	—	—	—	—	561	0,762
2,0988	—	—	201	493	533	603	693	0,921
2,2863	26,26	152,3	249	622	665	764	868	1,137
2,4996	34,34	196,3	322	774	838	958	1068	1,394
2,7444	45,3	255	416	995	1055	1218	854	1,521
3,0262	62,6	333	534	1261	1372	1012	357	0,467
3,3528	84,6	450	710	1396	1065	427	475	0,595
3,7348	117,6	613	923	414	438	561	619	0,783
4,7193	233,4	1167	1702	728	826	1007	1144	1,145
5,3619	328	1567	2366	1013	1137	1329	1581	2,09
6,1417	493	2247	3341	1499	1592	1892	2266	2,97
7,1092	747	3429	4897	2132	2291	2689	3342	4,40
8,3194	1167	396	4858	3145	3576	4329	4964	6,62
9,8678	2031	632	1744	4711	5352	6261	7303	10,37

Stellt man  $\mu/\rho$  unter der Annahme, daß  $\sigma \sim 0$  ist, durch die Beziehung

$$\frac{\mu}{\rho} = C \cdot \lambda^n$$

dar, so erhält man für  $C$  und  $n$  beiderseits der  $K$ - bzw.  $L$ -Kanten die in Tab. 5 zusammengestellten Werte.

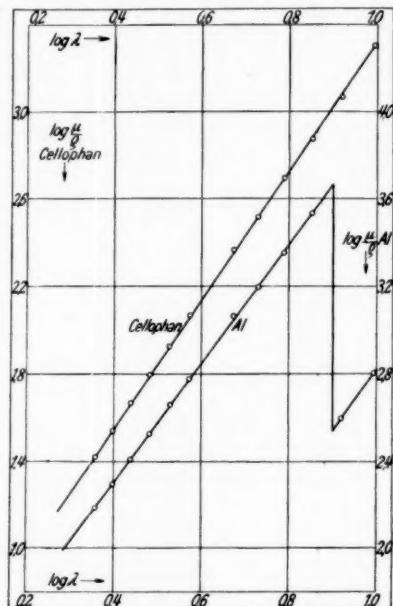


Fig. 3

Tabelle 5  
Die Konstanten  $C$  und  $n$

Absorbens	Kurzwellige Seite		Langwellige Seite	
	$C$	$n$	$C$	$n$
Cellophane	2,351	2,9455	—	—
13 Al	16,238	2,7312	1,207	2,7347
34 Se	29,065	2,6220	4,313	—
47 Ag	74,100	2,5646	14,694	2,5299
48 Cd	83,637	2,5064	14,887	2,5784
50 Sn	77,566	2,7430	20,582	2,4998
51 Sb	0,1476	2,4881	0,0245	2,6411
52 Te	106,34	2,5432	21,156	2,5664

Obgleich das  $m/f$  für Al durch Wägung und Flächenmessung selbständig bestimmt wurde, fällt der bei der kürzesten Wellenlänge ( $K_{\alpha\alpha'}$  von Cr,  $\lambda = 2,28 \text{ \AA}$ ) gemessene Wert von  $\frac{\mu}{\rho} = 152,3$  vorzüglich auf den von Großkurth, der hierfür 151,94 fand.

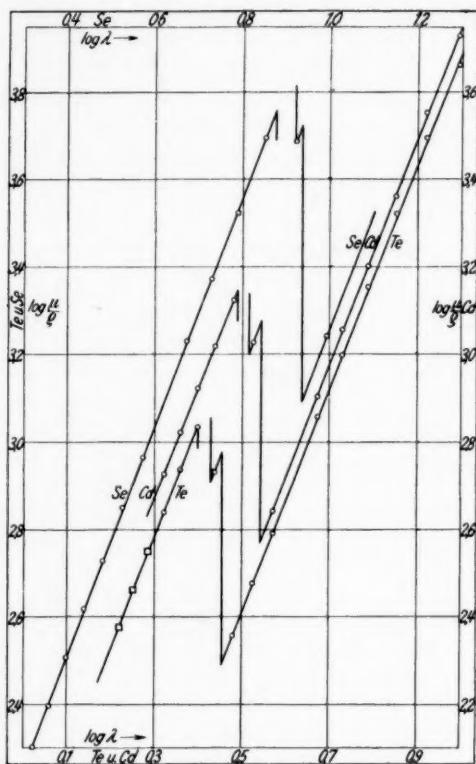


Fig. 4

Ebenso stimmt der Anschluß für  $\mu/\rho$  bei Cellophan ausgezeichnet mit den Meßwerten von Schenck (10) und Arends (11) überein.

Demgegenüber ist für Al wie für Cellophan der Exponent  $n$  um einige Prozent kleiner als derjenige, welchen Großkurth für Al ( $n = 2,929$ ) und Arends für Cellophan ( $n = 3,13$ ) fanden. Dies deutet darauf hin, daß in der Tat mit Annäherung an die  $K$ -Kante der Wert von  $n$  etwas abnimmt, wie dies schon Jönsson (1), Allen (12)

und Martin und Lang (13) beobachteten. Wir werden auf diese Frage noch weiter unten zurückkommen.

Besonders auffällig zeigt sich in Fig. 5 die verschiedene Neigung auf der kurzweligen Seite der  $L$ -Kanten für die dicht beieinanderliegenden Elemente Ag, Sn und Sb. Während Ag 47 und Sb 51

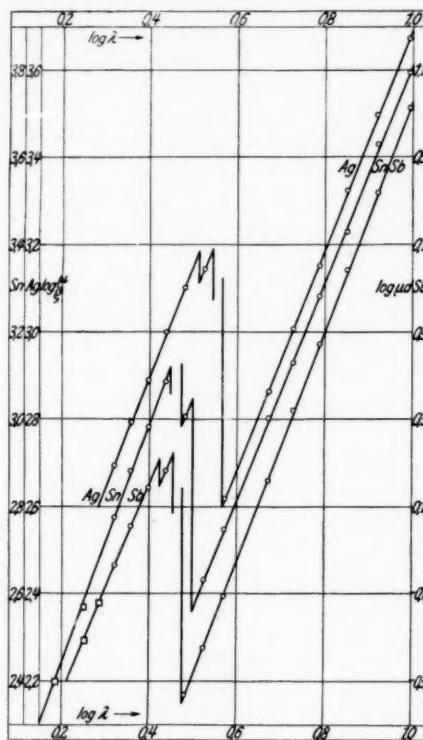


Fig. 5

nahezu den gleichen Exponenten haben, ist der von Sn 50 merklich größer ( $n = 2,743$ ). Er stimmt aber recht gut mit dem von Großkurth gefundenen 2,738 überein, so daß sich der ganze Absorptionsast zwischen dem  $K$ - und  $L_1$ -Sprung als geradlinig darstellen läßt.

Mit den Messungen von Jönsson ist nur ein Vergleich bei den Elementen Al 13 und Ag 47 möglich. Die einzelnen Meßwerte von Jönsson streuen stärker um seine Kurve als die des Verf. Betrachtet man aber die von Jönsson selbst durch seine Meßwerte

gezogenen Kurven, so ist auffällig, daß diese eine Krümmung aufweisen; und zwar sinken seine Kurven mit zunehmender Wellenlänge mehr und mehr unter eine Gerade herab, die im kurzweligen Gebiet als Tangente an seine Kurven gelegt werden kann. Bei etwa 2,5 ÅE stimmen die Werte für  $\mu/\varrho$  sowohl bei Al als auch bei Ag mit denen des Verf. vorzüglich überein. Mit zunehmender Wellenlänge sinken sie aber immer mehr unter diese. Tab. 6 gibt an, um wieviel Prozent die Werte von Jönsson kleiner sind als die des Verf. Für etwa 12 ÅE betragen die Werte für  $\mu/\varrho$  von Jönsson bei Al etwa  $\frac{3}{4}$ , bei Ag sogar nur die Hälfte von denen des Verf. Die Größe dieser Unterschiede drängt die Frage nach einer Erklärungsmöglichkeit auf.

Tabelle 6  
Unterschiede zwischen Jönsson und Biermann

$\lambda$ in ÅE	$\mu/\varrho$ von Al 13			$\mu/\varrho$ von Ag 47		
	Biermann	Jönsson	$\Delta\%$	Biermann	Jönsson	$\Delta\%$
2,0988	—	—	—	493	504	+ 2
2,2863	152	152	0	622	631	+ 1
2,4996	196	195	0	774	776	0
2,7444	255	251	- 2	995	960	- 2
3,0262	333	324	- 3	1261	1210	- 4
3,7348	630	602	- 5	414	372	- 10
4,7193	1167	1046	- 6	728	617	- 15
5,3619	1567	1460	- 7	1013	794	- 22
6,1417	2247	2040	- 9	1499	1047	- 30
7,1092	3429	2930	- 15	2132	1397	- 35
8,3194	396	344	- 13	3145	1875	- 40
9,8678	632	519	- 18	4711	2610	- 45
11,88	1030	809	- 22	—	—	—

Verunreinigungen vermögen den Unterschied keinesfalls zu deuten, denn die Absorptionsgeraden aller Elemente unterscheiden sich in ihrer Neigung nur so wenig, daß bei der großen Reinheit des von beiden Autoren verwandten Materials jeder Einfluß von Beimengungen auf die Neigung der Kurven verschwindend klein sein muß. Wären Verunreinigungen schuld, so hätten die Unterschiede zwischen Jönsson und dem Verf. auch den gleichen Prozentsatz für alle Wellenlängen haben müssen. Demgegenüber erklärt sich die Erscheinung zwangsläufig durch eine einfache Überlegung, die von grundlegender Bedeutung sein dürfte für die Verwendung von Spektralapparaten als Monochromatoren im Röntgengebiet.

Nutzt man zur Erhöhung der Intensität eine von der Kathode emittierte Serienlinie aus und stellt man den Spektralapparat auf

diese ein, so kann man natürlich den Anteil des kontinuierlichen Spektrums, der hierbei mit zur Reflexion gelangt, der Intensität der Linie zurechnen. Voraussetzung ist hierbei, daß die Spannung so niedrig gehalten wird, daß nicht kürzere Wellenlängen in höherer Ordnung zur Reflexion gelangen. Man muß aber auch dann damit rechnen, daß auch ein Teil des kontinuierlichen Spektrums diffus am Kristall gestreut wird, und daß daher auch ein Bruchteil der aus dem Spektralapparat austretenden Strahlung aus solchen Wellenlängen besteht, die kürzer sind als die eingestellte Spektrallinie. Je geringer die Intensität einer Linie ist, desto größer wird dieser relative Anteil kürzerer Wellenlängen sein. Eine einfache Rechnung zeigt, daß durch den geschilderten Einfluß mit zunehmender Wellenlänge das beobachtete  $\mu/\rho$  immer mehr unter das wahre  $\mu/\rho$  herabsinken muß, und daß schon eine 10- oder 20%ige Beimengung einer kurzwelligen Komponente genügt, um große Fehler im genannten Sinne herbeizuführen.

Diese Fehlerquelle mag trotzdem vielleicht für Untersuchungen im langwelligen Gebiet geringere Bedeutung haben als im kurzwelligen, da kurze Wellenlängen stärker gestreut werden als lange. In dem hier vorliegenden Wellenlängenbereich kann aber noch eine andere Fehlerquelle hinzukommen, die das Mehrfache der geschilderten ausmachen kann und im gleichen Sinne wirkt: die charakteristische Strahlung des Kristalles selbst. Es kann keinem Zweifel unterliegen, daß diese wesentlich größer sein muß als die am Kristall diffus gestreute. Jönsson benutzte Kristalle aus Kalkspat ( $\text{CaCO}_3$ ), Gips ( $\text{CaSO}_4$ ) und Natriumchlorid ( $\text{NaCl}$ ). Bei den Versuchen des Verf. bestanden aber die Strahler gerade auch aus leichtatomigen Verbindungen der unterstrichenen Elemente, und es zeigte sich, daß die Intensität der charakteristischen Strahlung das 6—20fache der gestreuten Strahlung betrug. Dies gilt auch für einen großen Steinsalzkristall als Sekundärstrahler, der eigens zur Prüfung dieser Frage herangezogen wurde. *Es muß also durchaus damit gerechnet werden, daß von den genannten Kristallen allseitig die charakteristische K-Strahlung der unterstrichenen Elemente emittiert wird, und daß die aus dem Spektralapparat austretende Intensität derselben keineswegs gegen die der eingestellten Spektrallinie vernachlässigt werden darf.*

Hierzu kommt noch ein anderer Umstand, der gerade für photographische Intensitätsmessungen von Bedeutung sein kann. Die K-Strahlung der genannten Kristalle ist etwas kurzwelliger als die L-Kanten des Broms, und es ist daher zu erwarten, daß infolgedessen die Bromsilberschicht durch diese besonders stark geschwärzt

wird. Dies würde noch eine besondere Verstärkung der beschriebenen Fehlerquelle mit sich bringen.

Auch Woernle findet in dem untersuchten Wellenlängenbereich wenigstens bei einigen Elementen eine leichte, wenn auch geringere Krümmung der Absorptionsäste als Jönsson. Auch hier läßt sich die Möglichkeit einer Deutung in obiger Richtung geben. Bei kurzen Wellenlängen von 2—3 Å ist die Ausbeute an Linienstrahlung im allgemeinen noch recht gut, ihr gegenüber dürfte die charakteristische Kristallstrahlung zurücktreten und auch bei den alsdann verwandten hohen Drucken auf dem Wege vom Kristall zum Kammerspalt zum größten Teil absorbiert worden sein. Bei den langen Wellenlängen ist aber das umgekehrte der Fall. Die Ausbeute an Mg-K-Strahlung ist verhältnismäßig gering; ihr gegenüber dürfte die charakteristische Kristallstrahlung beachtlich und bei den hier meist verwandten niedrigen Drucken von einigen Millimetern Hg nur verhältnismäßig wenig geschwächt in die Kammer eingetreten sein. Unter diesen Umständen wäre es denkbar, daß die charakteristische Kristallstrahlung als kurzwellige Beimengung der untersuchten langwelligen Strahlung ein zu kleines  $\mu/\rho$  und dadurch eine leichte Krümmung des Absorptionsastes vortäuscht.

Es soll natürlich nicht behauptet werden, daß bei den Messungen von Jönsson und Woernle der geschilderte Fehler tatsächlich vorhanden gewesen wäre. Immerhin erwähnt Jönsson selbst (dort S. 23) die Möglichkeit einer „vom Kristall kommenden Zerstreuungs- und Fluoreszenzstrahlung anderer Wellenlänge als der in der Messung benützten“. Und da gerade in der Gegend der K-Strahlung der von Jönsson gebrauchten Kristalle die Abweichung seiner  $\mu/\rho$ -Werte von denen des Verf. zuzunehmen beginnt, so scheint die vorstehende Überlegung eine Erklärungsmöglichkeit zu bieten.

Es ist demgegenüber ein großer Vorteil des hier benutzten Filterdifferenzverfahrens, daß man sich leicht, wie unter III geschildert wurde, von der völligen Reinheit der verwandten Strahlung überzeugen kann.

Es soll keineswegs bestritten werden, daß für einen großen Wellenlängenbereich wie den zwischen K- und L<sub>i</sub>-Sprung eine leichte Krümmung des Absorptionsastes wirklich vorhanden ist. Innerhalb des in dieser Arbeit untersuchten Wellenlängenbereiches findet sich aber nirgends ein Anhalt für eine Krümmung, und die vorstehenden Betrachtungen lassen es vielleicht nicht gänzlich ausgeschlossen erscheinen, daß sich bei immer weiter fortschreitender Meßgenauigkeit und Steigerung der Strahlungsreinheit auch leicht gekrümmte Absorptionsäste schließlich noch zu Geraden ausstrecken.

## 2. Die Sprünge

Von den untersuchten Elementen weist nur Al einen *K*-Sprung in dem hier durchforschten Wellenlängenbereich auf. Es ergibt sich  $\frac{\mu_k}{\mu_i} = 13,35$ , während Jönsson 12,6 fand.

Die *L*-Sprünge sind viel kleiner als der *K*-Sprung des Al; es war daher bei ihnen möglich, mit ein und demselben Filterexemplar den Bereich der Sprünge und vier bis fünf Meßpunkte beiderseits derselben auszumessen. Über die Ergebnisse gibt Tab. 7 Aufschluß.

Tabelle 7  
Die *L*-Sprünge

Element	<i>L</i> <sub>I</sub>	<i>L</i> <sub>I</sub> + <i>L</i> <sub>II</sub>	<i>L</i> <sub>III</sub>	<i>L</i>
Se 34	1,126*	1,546	4,456	6,737
Ag 47	1,179	—	3,260*	5,277
Cd 48	1,190*	1,632	3,161	5,134
Sn 50	1,161*	1,591	3,087	4,988
Sb 51	1,193	—	3,102*	5,092
Te 52	1,134*	1,557	3,027	4,889

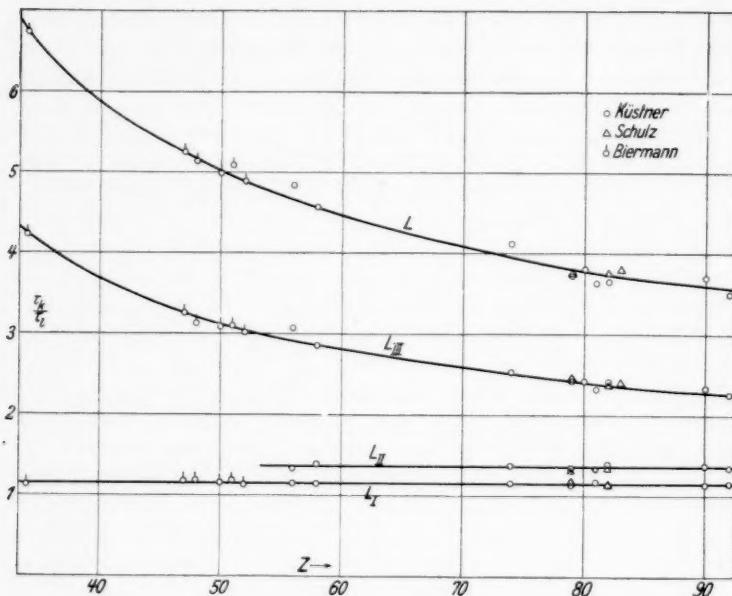
Nicht für alle Äste standen Strahler der geeigneten Wellenlänge zur Verfügung. Nimmt man an, daß der *L*<sub>I</sub>- und der *L*<sub>II</sub>-Sprung die konstanten Werte von Küstner und Arends (14)

$$\left(\frac{\mu_k}{\mu_i}\right)_I = 1,154 \pm 2,1\%,$$

$$\left(\frac{\mu_k}{\mu_i}\right)_{II} = 1,373 \pm 3,1\%$$

haben, so kann man die in Tab. 7 mit einem \* versehenen Teilsprünge berechnen. Wie Fig. 6 zeigt, fügen sich dann alle *L*<sub>III</sub>- und *L*-Sprünge durchaus befriedigend den Werten von Küstner und Arends ein, und die Verlängerung der Kurve läßt sich zwanglos durch die für Se 34 gefundenen Werte ziehen. Auch die beobachteten und im Anschluß an Küstner und Arends berechneten *L*<sub>I</sub>-Sprünge stimmen innerhalb  $\pm 3,4\%$  mit der von ihnen gegebenen Konstanten überein. *L*<sub>II</sub>-Sprünge allein konnten niemals gemessen werden, wohl aber ergab sich für Se, Cd, Sn und Te der *L*<sub>I</sub> + *L*<sub>II</sub>-Sprung. Ihr Mittelwert beträgt  $1,581 \pm 3,2\%$  und stimmt mit dem aus Küstner und Arends folgenden  $1,585 \pm 5,2\%$  ebenfalls vorzüglich überein. Dieser Umstand spricht durchaus dafür, daß in der Tat bis herunter zu Se 34 sowohl der *L*<sub>I</sub>- als auch der *L*<sub>II</sub>-Sprung die von Küstner und Arends gegebenen konstanten Werte hat. Auch die soeben von Schulz (9) für Au, Pb und Bi gemessenen *L*-Sprünge fügen sich sehr gut in die Kurven der Fig. 6 ein.

In dem hier behandelten Wellenlängenbereich fallen noch Untersuchungen über die  $L$ -Sprünge des Silbers von Jönsson (1), Kellström (15) und Wolf (16). Die Methode Jönssons wurde oben eingehend behandelt. Kellström sowie Wolf arbeiteten mit Kristallspektrographen, der letztere mit photographischer Platte und Sektor-

Fig. 6. Die  $L$ -Sprünge

scheibe wie Jönsson, der erstere mit Spitzenzähler. Ihre Ergebnisse sind denen des Verf. und den  $L_I$ - und  $L_{II}$ -Sprüngen von Küstner und Arends in Tab. 8 gegenübergestellt. Der gesamte  $L$ -Sprung von Jönsson gleicht fast vollkommen dem des Verf.

Tabelle 8  
Ergebnisse verschiedener Forscher für die Ag- $L$ -Sprünge

	$L_I$	$L_{II}$	$L_{III}$	$L$
Jönsson . . . . .	1,13	1,18	3,99	5,32
Kellström . . . . .	1,25	1,47	3,17	5,83
Wolf . . . . .	1,23	1,47	3,50	6,34
Biermann . . . . .	1,18	—	3,26	5,28
Küstner und Arends .	1,15 <sub>4</sub>	1,37 <sub>3</sub>	—	—

ebenso unterscheidet sich sein  $L_1$ -Sprung nur wenig von der Konstanten 1,154 von Küstner und Arends. Indessen ist Jönssons  $L_{II}$ -Sprung zu klein, sein  $L_{III}$ -Sprung so groß, daß er weit aus der Kurve der Fig. 6 herausfällt, die gerade in dieser Gegend durch zahlreiche Einzelpunkte sichergestellt ist. Daß trotzdem der gesamte  $L$ -Sprung stimmt, erklärt sich dadurch, daß bei der Produktbildung die Fehler der Sprünge an  $L_{II}$  und  $L_{III}$  im entgegengesetzten Sinne liegen. Bei Kellström stimmt der  $L_{III}$ -Sprung recht gut mit dem des Verf. überein. Daß bei ihm aber der gesamte  $L$ -Sprung viel zu groß ausfällt, liegt an den zu hohen Werten, die er für die  $L_1$ - und  $L_{II}$ -Sprünge fand. Die Werte von Wolf zeigen noch größere Abweichungen; bei der großen Streuung seiner Einzelmeßpunkte, auf die schon Küstner und Arends (17) hinwiesen, sind seine Ergebnisse nicht sehr überzeugend. Aber auch die Einzelmeßpunkte von Jönsson und Kellström streuen so stark, daß ihnen geringere Beweiskraft zukommen dürfte als denen des Verf., zumal ihre Silber- $L$ -Sprünge durch keine Ergebnisse an Nachbarelementen gestützt werden.

Zusammenfassend darf man sagen, daß durch die verschiedenen Arbeiten des Laboratoriums für medizinische Physik die Wellenlängenabhängigkeit der  $L$ -Sprünge für den Bereich der Elemente Se 34 bis U 92 mit der Genauigkeit von einigen Prozenten widerspruchsfrei festgelegt ist.

#### Zusammenfassung

1. Es wird eine Anordnung beschrieben, die es erlaubt, das Filterdifferenzverfahren von Küstner zur Erzeugung intensiver monochromatischer Röntgenstrahlen in den Bereich langer Wellenlängen bis 9,87 ÅE auszudehnen. Die hohe Reinheit der Strahlung wird durch Sonderversuche nachgewiesen.

2. Wegen der starken Absorption atmosphärischer Luft für so langwellige Strahlen werden Sekundärstrahler, Differenzfilter, Absorbenten und Ionisationskammer gemeinsam in einem Vakuumgefäß angeordnet, in dem ein Luftdruck herrscht, bei dem die monochromatische Strahlung ein Maximum an Ionisation liefert. Strahler, Filter und Absorbenten werden mit Hilfe von Schlitzen von außen her bewegt.

3. Es werden die Massenschwächungskoeffizienten von Cellophan, Al, Se, Ag, Cd, Sn, Sb und Te zwischen 1,66 und 9,87 ÅE bestimmt. Das  $C \cdot \lambda^p$ -Gesetz ist in allen Fällen vorzüglich erfüllt.

4. Die Ergebnisse lassen sich bei Al und Ag mit denen von Jönsson vergleichen. Bei etwa 2,5 ÅE zeigt sich gute Überein-

stimmung, mit zunehmender Wellenlänge sinken indessen die Werte Jönssons mehr und mehr unter die des Verf. Die Sekundärstrahlung der von Jönsson benutzten Spektrometerkristalle kann diese Abweichungen erklären.

5. Durch die vorliegende Untersuchung werden in Gemeinschaft mit den Ergebnissen von Küstner und Arends, sowie Schulz die *L*-Sprünge zwischen Se 34 und U 92 widerspruchsfrei auf einige Prozent festgelegt. Für Al wird der *K*-Sprung angegeben.

Herrn Prof. Dr. Küstner danke ich für die Anregung zu dieser Arbeit und für sein großes Interesse bei der Ausführung derselben, der chem. Fabrik Dr. Theodor Schuchardt für die freundliche Überlassung des Magnesiums, der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft für die Überlassung der Dämpfungswaage.

#### Literatur

- 1) E. Jönsson, Dissertation, Upsala 1928.
- 2) B. Woernle, Ann. d. Phys. [5] 5. S. 475. 1930.
- 3) M. Siegbahn u. A. Žáček, Ann. d. Phys. [4] 71. S. 187. 1923.
- 4) H. Küstner, Ztschr. f. Phys. 70. S. 324. 1931.
- 5) W. Stockmeyer, Ann. d. Phys. [5] 12. S. 71. 1932.
- 6) H. Küstner, Ztschr. f. Phys. 77. S. 52. 1932.
- 7) W. Grothey, Ann. d. Phys. [5] 25. S. 577. 1936.
- 8) K. Großkurth, Ann. d. Phys. [5] 20. S. 197. 1934.
- 9) K. Schulz, Ann. d. Phys. [5] im Erscheinen.
- 10) H. Schenck, Ann. d. Phys. [5] 17. S. 146. 1933.
- 11) E. Arends, Ann. d. Phys. [5] 22. S. 281. 1935.
- 12) S. J. M. Allen, Phys. Rev. (2) 28. S. 907. 1926.
- 13) L. H. Martin u. K. C. Lang, Proc. of Roy. Soc. of London (A) 137. S. 199. 1932.
- 14) H. Küstner u. E. Arends, Ann. d. Phys. [5] 22. S. 443. 1935.
- 15) G. Kellström, Ztschr. f. Phys. 44. S. 269. 1927.
- 16) M. Wolf, Ann. d. Phys. [5] 16. S. 973. 1933.
- 17) H. Küstner u. E. Arends, Ann. d. Phys. [5] 25. S. 385. 1936.

Göttingen.

(Eingegangen 21. Mai 1936)

